

FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Inorgánica

ESTUDIO DE LA COLORACION AMARILLO DE PLATA EN VIDRIOS: APLICACIONES PASADAS, PRESENTES Y FUTURAS

SOFÍA PEREZ VILLAR

**Memoria presentada para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

**Directores:
Prof. Dr. Jose Luis Oteo Mazo
Dr. Juan Rubio Alonso**



**Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C.)
Madrid, Diciembre 2008**



FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Inorgánica

**ESTUDIO DE LA COLORACION
AMARILLO DE PLATA EN VIDRIOS:
APLICACIONES PASADAS, PRESENTES Y FUTURAS**

SOFIA PEREZ VILLAR

**Memoria presentada para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

Directores:
Prof. Dr. Jose Luis Oteo Mazo
Dr. Juan Rubio Alonso



Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C.)
Madrid, Diciembre 2008

Agradecimientos

Decidí continuar con el doctorado pocos meses antes de terminar la carrera, cuando vi un anuncio en la Universidad Autónoma que ofrecía profundizar en diversos temas, llamándome más la atención éste sobre el estudio de la coloración **Amarillo de Plata**, utilizado en la antigüedad y con el objeto de adaptarlo a nuestros días. Consideré que no sólo era un tema de Química, sino que abarcaba historia, arte y alquimia entre otros, y no estaba centrado sólo en la realización de una parte experimental. El 1 de Julio de 2004 comencé a leer mi primer libro sobre las vidrieras, *La Vidriera Española* de V. Alcaide Nieto. La receta de esta coloración, por su antigüedad, no venía escrita en libros al alcance de todos los públicos, así decidí profundizar más para encontrar algún indicio en otros. Después de un recorrido laborioso por las bibliotecas del “El Escorial”, “Palacio Real” y la “Biblioteca Nacional”, finalmente, el 18 de Enero de 2005 conseguí encontrar el Tratado de Le Vieil de 1774 en el que introducía cómo obtener dorados en el vidrio. Semanas más tarde, obtuve, siguiendo la receta, mi primer vidrio pintado con **Amarillo de Plata**. A partir de aquí, comencé con toda la experimentación que he desarrollado en esta tesis, y que pude explicar en Castellón, donde recibí un reconocimiento por todo este trabajo, Berlín y Estrasburgo. Además, uno de los últimos viajes a León, pude hablar con Luis García Zurdo, importante artista vidriero de nuestros días, que sigue utilizando la técnica antigua para la realización de vidrieras, donde me explicó muy amablemente todo el procedimiento y aplicación de esta coloración. Por todo esto, deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todos los que me han animado y apoyado en la realización de esta tesis, porque sin la participación de todos ellos este trabajo no hubiera salido adelante:

A mis directores de tesis, Prof. Jose Luis Oteo, por darme la oportunidad de realizar esta tesis doctoral e iniciarme así en esta ardua carrera científica, al Dr. Juan Rubio Alonso, por su orientación, dedicación, y sobre todo por su gran paciencia e inapreciable ayuda.

Al Dr. Fausto Rubio Alonso por el maravilloso soporte informático que me ha ofrecido para la realización de esta aventura, y en concreto agradecerle que me dejara utilizar el programa de colorimetría Blancura, creado por él mismo, en el que está basada toda esta memoria.

Al Dr. Francisco José Valle por sus sabios consejos, apoyo incondicional, amistad y tolerancia.

Al Dpto. de Química-Física de Superficies y Procesos, donde he desarrollado esta tesis, agradecer vuestra colaboración, que espero poder continuar en lo sucesivo. Un agradecimiento especial para M^a Jesús, y por supuesto para Luis, por su amabilidad y buen humor, asistiendo hasta el final de la impresión de este trabajo.

Al Ministerio de Innovación y Ciencia por la concesión de la beca JAE (CSIC) en este último año que ha hecho posible finalizar esta investigación.

A la Dr. Paloma Recio por todos sus conocimientos sobre las arcillas y el asombroso mundo de la difracción de RX de las mismas.

A Maite Priego, antigua bibliotecaria, por su gran profesionalidad y el enorme esfuerzo realizado en la búsqueda de documentación antigua, en los que se sustenta esta tesis.

A Enrique Díaz, por la paciencia demostrada en el extenso trabajo de la realización de los perfiles de difusión de plata, además de todas las magníficas fotografías tomadas de todas las arcillas.

A Antonio Tomas por las micrografías MET tomadas de las partículas coloidales de plata.

A Marisa y Pedro, por el agradable ambiente y el buen humor que mantienen en una técnica trabajosa y nada agradecida, como es el pulido del vidrio.

A Oscar Ruiz de la empresa Torrecid S.A. (Castellón) en colaboración con Guillermo Monrós de la Univesidad Jaume I (Castellón), por la realización de los ensayos fotocatalíticos desarrollados en esta tesis.

Al Centro de Biología Molecular “Severo Ochoa”, al Dpto. Regulación de expresión génica, y más concretamente a Jose Berenguer por su ayuda en la elaboración de las pruebas “bactericidas” de los vidrios con plata.

A mi grupo de comidas y té, Olga, Caro, Tere, Emilio, Isa, Sandra y a Marlin con los que he pasado momentos divertidos e inolvidables.

A mis amigos, y muy especialmente a Ricardo, Mikel, Mónica, Maxi, Marisa, Marta, Gema, Juan, Jose Luis, Manolo, David, Raquel Cabrera, Sonia Blasco, Paola, Ulrike, por aguantarme, apoyarme tantos años y hacerme ver vida después del laboratorio.

A mi hermana Viki y a Carlos, agradecer todo el apoyo y paciencia que han tenido conmigo.

A mi hermano Víctor quien me inició en el camino hacia el mundo de la Ciencia.

Y por supuesto a mis padres, M^a del Carmen y Victoriano, por todo su esfuerzo que han realizado con cariño, en mi formación durante todos estos años.

Muchas Gracias.

Madrid, 18 de Noviembre de 2008

“...*Smaragdum, ad quam rem veridem, pretiosum vitrum?*”.
“...La esmeralda, ¿para qué cosa (la deseas) verde, precioso vidrio?”.

Tito Lucrecio Caro (99-55 a. C), "La naturaleza de las cosas."

I. Introducción

I.1. HISTORIA DEL VIDRIO COMO USO ESTÉTICO

En este apartado se ofrece un breve resumen de la historia y usos de las vidrieras a través del tiempo.

En los siglos XI, XII y parte del XIII, las iglesias presentaban una arquitectura fuerte de grandes y espesos muros donde la luz pasaba por pequeñas aberturas. En el caso de las catedrales éstas eran decoradas con vidrieras que representaban personajes sacados de escenas bíblicas. En este periodo se desarrolló el estilo románico, aunque en España no quedan restos de vidrieras de dicha época y únicamente se conservan muestras del periodo cisterciense (siglo XI). Debido a la simplicidad y la funcionalidad de la vida monástica de la época, estas vidrieras sólo contenían ornamentaciones geométricas de escaso color. El color del vidrio provenía de las impurezas, que generalmente, proporcionaban un color verde o amarillo¹.

Posteriormente, durante el periodo gótico se sustituyeron los gruesos y pesados muros románicos por otros más ligeros y, como consecuencia, las vidrieras abandonaron su condición de mero muro de vidrio para formar parte de artes, como la pintura o la escultura, con la aparición de figuras. De esta manera, la iluminación llegó a simbolizar belleza y divinidad².



Fig. I.1 San Pedro, San Pablo y San Juan, Monasterio de las Huelgas (Burgos), siglo XIII.

Desde un punto de vista técnico, dicho periodo supuso un gran avance en el arte de la vidriera gracias a una serie de descubrimientos realizados en este periodo. Hasta este momento, la coloración en el vidrio se obtenía mediante la adición de óxidos cromóforos a la mezcla vitrificable, dando lugar al rojo, azul, verde, morado, amarillo base y blanco. Estos son colores que tiene el vidrio en masa y que proceden de la propia fabricación del vidrio, por ello, se denominan colores de base. Posteriormente, se utilizaron *esmaltes* como la *grisalla*, la *sanguina* o el *Jean Cousin*, para dar color al vidrio, basados en una mezcla de óxidos metálicos y un fundente o polvo de vidrio. Se denominaban colores de mufla y se caracterizaban por

comportarse como una pintura en la superficie externa del vidrio, que luego eran fijados al fuego en una mufla. Pero el que mayor impacto cromático supuso en la técnica de la vidriera fue el amarillo de plata que surgió en el siglo XIV, teniendo su máximo auge entre los siglos XV y XVI. La utilización del amarillo de plata sirvió para suprimir gran cantidad de plomo dando lugar al uso de piezas de vidrio de mayor tamaño y así enriqueciendo la paleta de color del vidriero. Aunque esta coloración se aplicaba principalmente para motivos como cabellos o adornos de la imagen o escenas, sin embargo, además, servía para modificar los colores de los vidrios, de un rojo se pasaba a un naranja o de un azul a un verde.

Durante este periodo cabe citar por su gran belleza las vidrieras de la catedral de León, que datan del siglo XIII y presentan las innovaciones del gótico comentadas. En España, durante este periodo, se abrieron gran cantidad de talleres alrededor de las catedrales y se asentaron artistas vidrieros, incluso de otros países (Francia, Bélgica, Alemania, Italia), aportando nuevas tendencias.

Con el siglo XV se inicia la primera etapa del Renacimiento. En este periodo, comenzó a despuntar la vidriera flamenca, caracterizada por estar unida a la pintura, por ello destacaron muchos pintores de la época (Arnao de Vergara, Pablo Palazuelo, Enrique Alemán)³. Decreció el número de ventanales y escenas y se prestó mayor atención a la grandiosidad de la figura humana. Disimularon los emplomados y aumentaron las dimensiones de los vidrios. En cuanto al color, los tonos se aclararon y el uso de grisallas y amarillo de plata culminó en este periodo, obteniéndose una vidriera más luminosa. Con la grisalla se realizaban los perfiles y el modelado mediante veladuras progresivas. Además, incorporaron perspectiva dando una mayor profundidad a la composición. Hasta las primeras décadas del siglo XVI la realización de vidrieras estuvo en constante auge, pero con la entrada del periodo renacentista se regresó al pensamiento de recuperar el pasado clásico: prescindir de formas recargadas y obtener un espacio interior más diáfano. A mediados del siglo XVI, decreció la realización de vidrieras en los talleres con excepción de los talleres flamencos que tardaron en desaparecer, pudiendo mantener su prestigio y seguir aportando nuevas ideas. Con La Reforma protestante, y más tarde con la Católica, se extinguió la demanda de vidrieras en iglesias y catedrales, haciendo desaparecer todo vestigio de los talleres junto con todos los conocimientos vidrieros tan valiosos⁴.

En el siglo XV en España se asentó el estilo internacional y la estética flamenca gracias a los vidrieros procedentes de distintas regiones europeas. Durante el siglo XVI todavía permanecieron en activo todos los talleres, destacando los asentados en Burgos.

Los siglos XVII y XVIII fueron una etapa de decadencia para este arte. Las guerras y los conflictos religiosos contribuyeron al deterioro y a la destrucción de la mayoría de las

vidrieras. Asimismo, el criterio para su restauración fue bastante negativo y en algunos casos llegaron incluso a desecharse. En España, la mayoría de los talleres cerraron sus puertas por falta de demanda. Además, con ellos desaparecieron también todos los conocimientos adquiridos en las épocas anteriores.

El renacimiento de la vidriera comenzó en el siglo XIX con el Modernismo. Se buscaba el uso de las fórmulas de composición de vidrio medievales, de esta manera se revalorizaba de nuevo la vidriera. El número de talleres fue aumentando y ha continuado en desarrollo hasta el siglo XXI. En este periodo se ha experimentado con nuevos materiales aumentando la libertad técnica y de expresión desconocidas hasta el momento. Actualmente, ya no es un objeto religioso sino que se utiliza en viviendas y edificios civiles con el objeto de abrir nuevos espacios. La producción de vidrio se ha industrializado. El hierro, el acero, el cemento, las resinas o las siliconas son ahora los nuevos materiales empleados por los vidrieros y restauradores^{5,6}.

I.1.1. REALIZACIÓN DE UNA VIDRIERA: ANTES Y AHORA

En la Edad Media el proceso de diseño, creación, mantenimiento o restauración de la vidriera se llevaba a cabo únicamente por el artesano vidriero. Con el paso del tiempo, fue perdiendo actividades y cediéndoselas a otros profesionales. Todas las actividades se realizaban en el taller. El maestro vidriero se dedicaba a la dirección del taller y a realizar los trabajos más complicados como la realización de paisajes, figuras, etc, mientras que el corte de vidrios, el emplomado, soldado, el enmasillado era realizado por aprendices⁷. El vidrio llegaba en láminas a partir de la fábrica y éstas se procedían a cortar. Inicialmente se realizó con un hierro candente: se pasaba por una línea grabada con un punzón; y más tarde, a partir del siglo XVI, se comenzó a utilizar una punta de diamante.



Fig. I.2 Vidriería de la primera mitad del siglo XIV. Representa la extracción de la sílice y la recogida y transporte de la leña.

La materia prima que utilizaban estas fábricas era arena (sílice) y las cenizas procedentes de madera con gran contenido de álcalis, de ahí que toda fábrica fuese construida próxima a un bosque. Los vidrios medievales eran gruesos y contenían impurezas, por lo que eran más translúcidos que transparentes⁸.

La realización de una vidriera es un proceso largo que consta de muchas etapas. El vidriero comienza realizando un dibujo llamado cartón a escala reducida o proyecto sobre una mesa blanqueada, tela, pergamino o posteriormente papel. En él se representa toda la información de la composición (mediante números se indican el color de las piezas de vidrio), la armadura de sujeción y la red de plomos con su respectivo grosor. Se seleccionan los vidrios y se colocan sobre cartón, seguidamente se perfilan para realizar el corte de los vidrios. Después, se procedía al pintado de los vidrios mediante colores de base o colores de mufla tales como la grisalla, el amarillo de plata o la sanguina. Se contorneaba y se moldeaba el volumen mediante varias capas de grisalla. Después, la pintura se fundía con vidrio en un horno o mufla a una temperatura en torno a los 600 °C y con un enfriamiento lento para evitar la rotura de los vidrios. Una vez pintadas y cocidas, las distintas piezas de vidrio se unían con varillas de plomo, llamadas red de plomos. Estos se componen de un alma y dos alas. Los puntos de encuentro entre dos plomos se sueldan con una aleación de plomo y estaño. El emplomado presenta una doble función porque no sólo sujeta los vidrios sino que también sirve de trazado del dibujo⁹. En un principio sólo existían vidrios coloreados en masa, la vidriera tenía una abundante red de plomos, ya que el vidriero al cambiar de color necesitaba cambiar de vidrio. Al aparecer, en el siglo XIV, el amarillo de plata se redujo la red de plomos en la vidriera, ya que podían utilizar vidrios más grandes y cambiar el color con una sola pincelada. Con el paso del tiempo, los artistas lo acabaron viendo como un elemento expresivo de la vidriera. Por último, la protegían exteriormente mediante una red de hilo de alambre, esta protección era una parte inseparable de toda la vidriera característica de la imagen externa del edificio. Los artesanos vidrieros tomaban como precaución una vez asentadas las vidrieras de guardar restos de vidrios, plomo, bastidores, mallas, etc. para reutilizarse en futuras reparaciones.

A partir del momento en que la vidriera se asentaba en la catedral existía una preocupación en cuanto a su conservación y deterioro, por ello, muchos eran los casos en los que un vidriero se encargaba de inspeccionar las vidrieras un par de veces al año. Hasta el siglo XIX, la vidriera tuvo un mantenimiento básico que consistía en la restitución de vidrios y emplomados desaparecidos, fijación de armazones de hierro, etc. A partir de la segunda mitad es cuando se comienza a hablar de restauración en el sentido más moderno con la revalorización de este arte, pero pronto fue frenado a causa de la Guerra Civil.

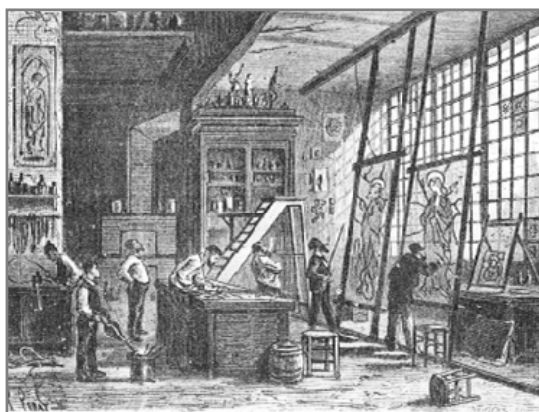


Fig. I.3 Taller francés de finales del siglo XIX de decoración de vidrieras artísticas.

Fue a partir de mediados del siglo XX cuando el estudio y la restauración de las vidrieras comienzan a tener supuestos más científicos. Se forman instituciones internacionales para la protección del patrimonio histórico, como la UNESCO o el C.V.M.A. (*Corpus Vitrearum Medii Aevi*). Como miembro de este comité en España es Victor Alcaide Nieto autor de una gran parte de libros relacionados con el tema⁷. Aun así, la restauración hoy en día de vidrieras sigue siendo un tema delicado. Se necesita el estudio de especialistas de distintas áreas para poder juzgar la restauración de las vidrieras no sólo desde un punto de vista artístico, sino físico, químico, biológico, arqueológico, arquitectónicos, etc. Son pocos los restauradores vidrieros que siguen los métodos antiguos, pudiéndose resaltar entre algunos de ellos a Luis García Zurdo, el cual ha llevado a cabo la restauración de la Catedral de León, Luis de Pablos, quien ha restaurado las catedrales de Ávila, Castellón, Segovia, etc.

I.1.2. LOS TRATADOS

El primer tratado donde se describe con gran minuciosidad la técnica y elaboración del vidrio se recoge en un importante libro elaborado por el monje Teófilo en su famoso *Diversarum Artium Schedule* durante el siglo XII. Este valioso documento está dividido en tres libros, de los cuales el segundo lo dedica completamente al vidrio. En él explica fundamentalmente la fabricación del vidrio, los materiales y herramientas utilizadas, cómo hacer hornos, distintas coloraciones en vidrios, elaboración de vidrieras y otros recipientes. Las vidrieras conservadas de aquella época corroboran las técnicas y experimentos descritos por este monje en su tratado.

A lo largo de toda la historia, los vidrieros han sido muy recelosos con sus fórmulas. Por ello, en un principio toda la información fue transmitida verbalmente de artesano a aprendiz. Con el tiempo fueron apareciendo amplios estudios dedicados a las distintas artes del fuego.

Como por ejemplo, la famosa *Pirotechnia* de Vannocio Biringuccio (1480-1539). Esta obra consta de 10 libros, de los cuales el segundo estudia la tecnología vidriera. Pero hasta principios del siglo XVII no se desarrolla el estudio más importante realizado sobre la tecnología vidriera. Este estudio es la obra de Neri denominada *L'Arte Vetraria* con una gran repercusión en Europa.



Fig. I.4 Contraportada del libro del L'Arte Vetraria de A. Neri.

El tratado está dividido en siete libros (133 capítulos) donde, además de tratar sobre los distintos aspectos de la tecnología vidriera (hornos, componentes, obtención de la frita, etc), recogen un amplio formulario de composiciones de vidrios, cristales, imitación de piedras preciosas, esmaltes, etc. La industria del vidrio alcanzó un importante desarrollo en toda Europa y se hizo necesaria la existencia de un tratado para documentar a técnicos y operarios, por este motivo, la obra de Neri fue traducida a la mayoría de las lenguas europeas. La obra se fue ampliando con las distintas anotaciones y comentarios de los científicos que fueron traduciendo todo el recetario. Así, Christofer Merrett, médico y naturalista inglés, fue el primero en 1662 en traducir del texto original italiano al inglés, le siguió el alemán vidriero y químico Johan Kunckel en el año 1669, la versión francesa fue más tardía (1752) y fue traducida por el químico Paul-Henry Thiry, Baron d'Holbach. Esta versión francesa fue la que llegó a España en 1774 y la que Carlos III mandó traducir a D. Miguel Jerónimo Suárez, archivero de la Real Junta General de Comercio y Moneda. En esta época la Real Fábrica de Cristales de San Ildefonso era uno de los centros neurálgicos europeos de producción de vidrio, llegando incluso a competir en el mercado americano con los productos que llegaban de Inglaterra, Francia y Bohemia. Carlos III estaba muy interesado en mejorar el trabajo de los operarios de la Real Manufactura y por ello mandó traducir esta obra. Esta traducción a su vez incluye anotaciones en los márgenes para aclarar conceptos, expresiones técnicas u otros aspectos relacionados con la actividad que desempeñaban los maestros en la Real Fábrica de San Ildefonso¹⁰.

A raíz de la importante aparición de la obra de Neri, otros tratados fueron escritos posteriormente, algunos de ellos son *L'Art de la Verrerie* por Gerspach o *El libro del Arte* por C. Cennini.

I.1.3. EL AMARILLO DE PLATA

Como se ha comentado, la aparición en Europa de esta coloración data a finales del siglo XIII y principios del siglo XIV. Es cierto que no se conoce con exactitud el origen del amarillo de plata. Heaton¹¹ comenta la existencia de una vieja tradición en la que dice que fue descubierto por azar por un aprendiz de vidriero. Accidentalmente se le cayó un botón de plata en la mezcla vitrificable y al sacarla del horno descubrieron una coloración amarilla. Su aparición en la vidriera europea supuso una revolución en el mundo del vidriero, ya que quedaba incrustado a la superficie del vidrio por una de sus caras como un tinte, mientras que otras coloraciones eran como una capa de pintura menos resistente, que desaparecía con el tiempo.



Fig. I.5 Ejemplo más antiguo conocido de una vidriera donde se emplea el amarillo de plata y grisallas de un iglesia de Saint-Pierre du Mesnil-Villeman datada en el año 1313.

En lo sucesivo, fue posible transformar un amarillo transparente a partir de un vidrio incoloro. Su uso sirvió para suprimir gran cantidad de plomo dando lugar al uso de piezas de vidrio de mayor tamaño y así enriqueciendo la paleta de color del vidriero. Se aplicaba principalmente en cabello o adornos. Además, se podía modificar el color de los vidrios, de un rojo se pasaba a un naranja o de un azul a un verde³.

Pero el amarillo de plata, no solo era conocido en Europa, sino que ya se utilizaba anteriormente, siglo VI, en Egipto para decorar vasos y vasijas^{3, 11}. Incluso anterior a esta época, entorno al siglo IX a.C. en Mesopotamia, actual zona de Irak, una técnica parecida era utilizada con el nombre de lustre. Después se extendió por todo mediterráneo con la difusión de la cultura islámica entre el siglo X-XV¹². En España tuvo su punto álgido de florecimiento hacia el siglo XV-XVI en Paterna y Manises¹³. El lustre se aplicaba sobre un soporte cerámico y daba lugar a reflejos metálicos. Estudios en TEM¹⁴⁻¹⁶ sobre secciones transversales de piezas muestran que es

un film a capa delgada constituido de nanopartículas de cobre y plata en la matriz de vidrio. El tamaño de estas partículas oscila entre 5-50 nm mientras que la capa final adherida suele ser de 1 μm a 100 nm de espesor. La formación de nanopartículas es lo que explica que el lustre presente un color tan atípico. Sin embargo, algunos autores¹⁷⁻¹⁹ afirman que sus propiedades ópticas no están conectadas sólo con la formación de nanopartículas coloidales sino también con la relación de cobre/plata distribuida en superficie, el tipo de soporte cerámico y en el caso de existir ya colores en el soporte, su interacción con estos pigmentos¹⁶.

El efecto óptico predominante es la dispersión de la luz sobre estas nanopartículas dando lugar a coloraciones verdes, amarillas, marrones o rojas, mientras que la reflexión especular causa esa característica capa metálica (Fig. I.6).



Fig. I.6 Ejemplo de pieza cerámica con lustre, realizada en la Manufactura de Sèvres (1896). Cocción entre oro y plata (1000 °C) en mufla²⁵.

El lustre se obtiene mediante reacciones de intercambio iónico entre el soporte cerámico y la pasta aplicada^{20,21}. Este color era aplicado directamente sobre el material cerámico y sometido a un tratamiento térmico entorno a 600-700 °C en condiciones reductoras^{22, 23}. La pasta inicial era una mezcla constituida por compuestos de plata, cobre, azufre y arcillas, después todo era diluido en agua. Los compuestos de azufre encontrados en el análisis de piezas halladas han sido principalmente el cinabrio (HgS)¹⁴. Pradell y colaboradores²⁴ han realizado estudios para descubrir la función del azufre en esta coloración mediante XRD de alta temperatura. Los resultados indicaron que el cinabrio se descomponía a 400 °C formando azufre, que por reacción con la restante mezcla forma CuO_2 y sulfatos o sulfuros de plata/cobre. Igualmente, los vapores de mercurio que se producían durante la descomposición del cinabrio impedían la reducción de los iones plata a plata metálica, ya que era necesario que primero se diera la difusión de los iones y a continuación la reducción a su estado metálico. Sin embargo, la explicación que se le da a la aparición de azufre en las piezas finales es un punto de discusión. Colombar^{25, 26, 27} ha realizado estudios exhaustivos a cerca del origen y la formación de las partículas coloidales en el lustre mediante espectroscopía Raman fundamentalmente. A partir

del antiguo tratado de Aboul Qasim²⁸-antiguo ceramista especializado en el lustre durante del siglo XI y que denomina esta técnica como “**color a dos fuegos**”- se sabe que en este caso la mezcla está compuesta de plata, ocre rojo que define como una arcilla con alto contenido en hierro y sulfuros de cobre y plata que se encuentran disueltos en vinagre (ácido acético). La pieza se cuece a baja temperatura en atmósfera reductora. La composición de la cerámica utilizada más tarde en Europa varía según la zona, pero en la mayoría de los casos están compuestos en mayor o menor proporción de óxidos de plomo, de calcio y estaño entre otros. Colomban²⁵ propone el vinagre acético como responsable de todos los procesos de reacción. Teniendo en cuenta que el esmalte es rico en SnO y contiene plomo, con la temperatura se forma el acetato de plomo que a 350 °C se descompone a PbO y C, favoreciendo una atmósfera para reducir las sales de cobre y plata a sus respectivos metales. El componente estaño del esmalte tiene la misma función de reducir, oxidándose a SnO₂ o caserita.

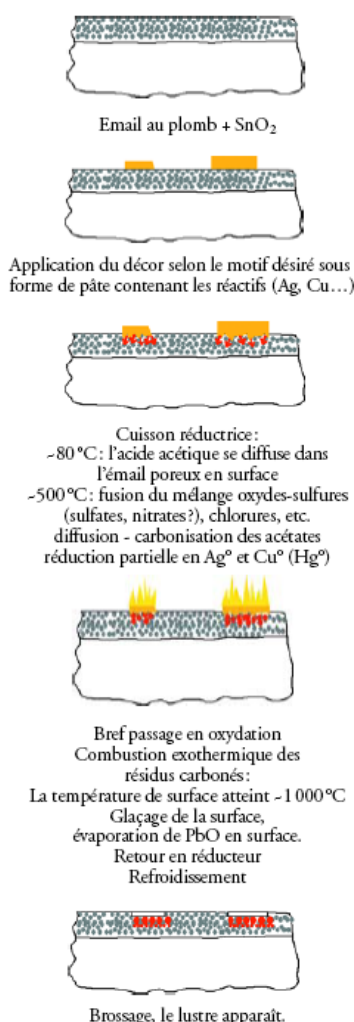


Fig. I.7 Esquema del proceso de formación del lustre. Fotografía y esquema de Ph. Colomban²⁵.

Al igual que el lustre, el amarillo de plata es una coloración producida por nanopartículas de plata. En algún momento de la historia, estas dos coloraciones debieron

coincidir, una aplicada a la cerámica y la otra al vidrio. Sin embargo, para el caso del amarillo de plata existen fuentes que confirman que pudiera llegar hasta Occidente a través del libro “*El Lapidario*” atribuido al sabio Abolays y que fue mandado traducir por *Alfonso X El Sabio*, amante de la cultura islámica, y donde se encuentra la fórmula de este pigmento^{3, 11, 29}.

Actualmente, se sabe que esta coloración consta de un compuesto de plata y un medio transportador como pueden ser las arcillas u ocre, agua y goma arábica entre otros aglomerantes. Las piezas de vidrio eran pintadas por los artistas de la época con dicha mezcla mediante distintos tipos de pinceles y paletinas, normalmente de pelo natural de tejón. Seguidamente eran introducidas en un horno de mufla para someter a las piezas a un tratamiento térmico a una temperatura próxima a la de reblandecimiento del vidrio que no suele exceder los 600 °C. El proceso que se da en el vidrio es una reacción de intercambio iónico. Las reacciones que se producen se explicarán en los siguientes apartados.

Esta interesante coloración ha sido siempre objeto de estudio, tanto desde un punto de vista arqueológico, por descubrir el verdadero origen y el proceso específico, como desde el punto de vista químico-físico, preocupados por descubrir los factores responsables de las distintas variedades cromáticas.

I.2. CONSTITUCIÓN Y COMPOSICIÓN DEL VIDRIO

I.2.1. EL ESTADO VÍTREO

El vidrio es un material que presenta características de un sólido, debido a su rigidez mecánica, pero que carece de estructura cristalina. Por ello, sus propiedades han sido asemejadas al estado líquido por la viscosidad que presenta en algunas ocasiones (según la temperatura).

Se ha nombrado de muchas formas al estado en el que se encuentra el vidrio, pero podríamos decir que la más apropiada es la de estado vítreo, ya que posee unas determinadas características: por debajo de la temperatura de reblandecimiento son parecidas a las de un sólido, pero careciendo de la cristalinidad correspondiente y sólo presenta un orden estructural a corto alcance. Por encima de esta temperatura presenta las características de un líquido fundido.

En la Fig. I.8 se muestran las fases por las que atraviesa el vidrio hasta su obtención, en función del volumen específico y temperatura.

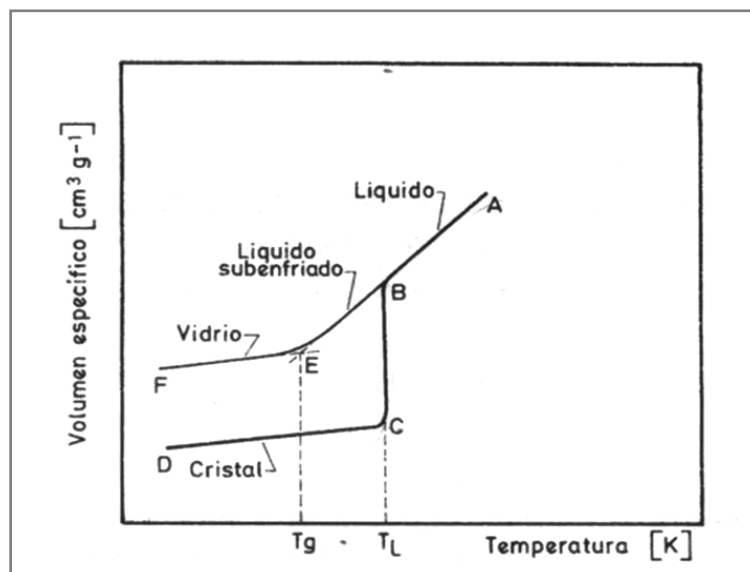


Fig. I.8 Variación del volumen específico con la temperatura.

En el tramo AB se produce el enfriamiento de una fase fundida, en el cual al llegar a la temperatura de fusión T_L se pueden originar dos procesos. Si se produce una cristalización, da lugar al tramo BC, donde se contrae de manera repentina para proseguir con su enfriamiento. En este estado la fase cristalina se encuentra en un equilibrio estable y se forma el sólido cristalino. Si se sobrepasa la temperatura de fusión T_L de manera más rápida que la formación de cristales se llega a un líquido subenfriado, el tramo BE. En esta transición no se observa discontinuidad en la curva y este líquido sigue enfriándose hasta la temperatura T_g donde hay un aumento progresivo de la viscosidad y es donde se produce el límite entre el estado de subenfriamiento y el estado vítreo. Por debajo de esta temperatura el vidrio sigue contrayendo de manera constante, tramo EF, cuya pendiente corresponde al coeficiente de dilatación. En este momento el material se encuentra en el *estado vítreo*. Se alcanza la rigidez de una manera inmediata al entrar en este intervalo y, por ello, su volumen queda congelado. En estas condiciones, no hay equilibrio y es termodinámicamente inestable³⁰.

La temperatura T_g también llamada de transformación, es característica de cada vidrio y está comprendida dentro del llamado intervalo de transformación (temperatura superior T_{gs} e inferior T_{gl} de transformación). Así, por encima de T_{gs} el material es deformable (fundidos) y por debajo de T_{gl} se comporta como un cuerpo rígido (vidrios). La viscosidad que corresponde a la temperatura T_g presenta un valor comprendido entre 10^{13} y $10^{13,5}$ dPa s.

Por tanto, se puede concluir que las características más generales del estado vítreo son:

- Carece de punto de fusión o temperatura de *liquidus* característico de sólidos cristalinos.

- ▶ No existen cambios de fase en el sistema cuando el vidrio pasa, de manera reversible, de un estado fundido-líquido al estado rígido-congelado.
- ▶ Son termodinámicamente inestables.
- ▶ La temperatura de transformación T_g establece un intervalo de temperatura en el que se produce la transición del estado fundido al estado rígido
- ▶ A bajas temperaturas experimentan fenómenos de relajación estructural.
- ▶ Son isótropos a escala macroscópica, lo que indica que sus propiedades son las mismas independientemente de la dirección en que se consideren.

I.2.2. ESTRUCTURA DEL VIDRIO

Existen varias teorías³¹⁻³³ para modelizar la estructura del vidrio, de todas ellas, la más intuitiva es la propuesta por Zachariasen, también llamado *modelo del retículo al azar*³⁴.

En 1930 se realizaron estudios³⁵ mediante la técnica de RX en la investigación de la sílice vítrea. El resultado fueron unas bandas difusas en los diagramas de difracción, que hicieron pensar en un desorden geométrico dentro de la estructura del vidrio (Fig. I.9).

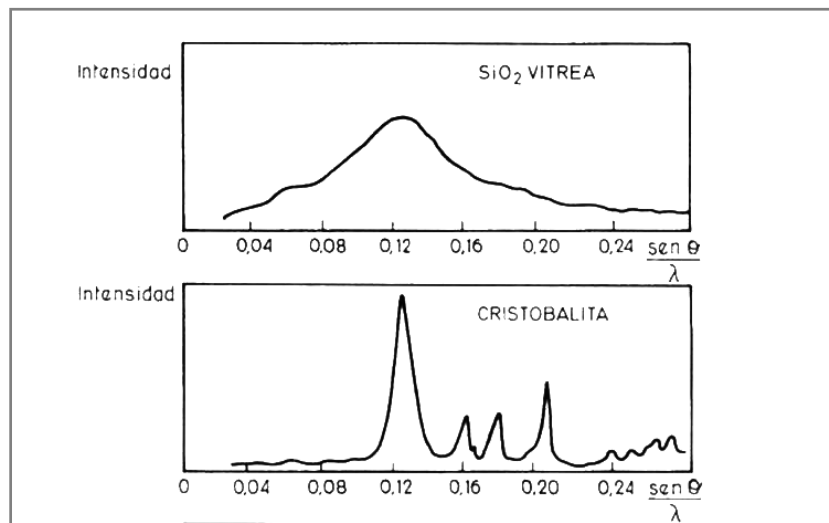


Fig. I.9 Difractogramas de RX a) sílice vítrea y b) cristobalita (especie cristalina).

De estos estudios Zachariasen dedujo que los átomos se podían disponer sin periodicidad ni simetría, pero con una distribución uniforme sujeta por la estabilidad de los enlaces interatómicos.

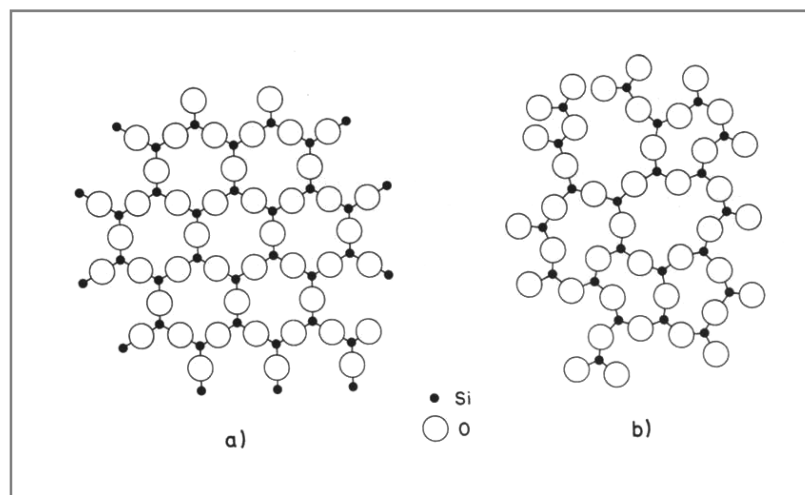


Fig. I.10 Estructura a) ordenada y b) desordenada de la sílice vítrea.

En la Fig. I.10 vemos como el grupo poliédrico de coordinación (SiO_4) es igual en una red periódica que en la sílice vítrea, pero difiere en su orientación asimétrica, como consecuencia de su carácter isotrópico, es decir, las propiedades del vidrio son independientes de la dirección en que se consideren.

I.2.3. MATERIAS PRIMAS

La Tabla I muestra la clasificación realizada en base a la función que desempeñan los diferentes óxidos en la estructura vítrea y en la formación del vidrio junto con las materias primas fuentes utilizadas para su fusión^{30, 36}.

Tabla I Función de los óxidos y materias primas utilizadas durante la elaboración del vidrio.

Función	Óxidos	Materias Primas
VITRIFICANTES	Sílice (SiO_2)	-
	Trióxido de Boro (B_2O_3)	H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	Pentóxido de Fósforo (P_2O_5)	H_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
MODIFICADORES	Óxido de Sodio (Na_2O)	Na_2CO_3 , Na_2SO_4
	Óxido de Litio (Li_2O)	Li_2CO_3
	Óxido de Potasio (K_2O)	K_2CO_3 , K_2SO_4
ESTABILIZANTES	Óxido de Calcio (CaO)	CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
	Óxido de Magnesio (MgO)	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
	Óxido de Bario (BaO)	BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
	Óxido de Plomo (PbO)	Pb_3O_4
	Óxido de Zinc (ZnO)	ZnCO_3
	Óxido de Aluminio (Al_2O_3)	$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
COMPONENTES SECUNDARIOS	Fluoruros,....	-

- **Vitrificantes:** son las sustancias formadores de red, es decir, constituyen el esqueleto estructural del vidrio, cuyas principales características y propiedades vienen

determinadas por estos óxidos. Además, su denominación genérica también va unido a ellos (vidrios silicatos, vidrios fosfatos,...).

- Modificadores: su función es de favorecer la formación de vidrio porque disminuyen la temperatura de fusión y facilita la elaboración. Por ello, también se llaman fundentes de red, siendo los más utilizados los alcalinos. Además, provocan un efecto negativo en la estructura del vidrio ya que tienden a romper los enlaces oxígeno puente entre átomos de silicio (Si-O-Si) y aumentan el porcentaje de iones oxígeno no puente que, como consecuencia, producen una relajación en la estructura y una disminución en la resistencia, entre otras anomalías.
- Estabilizantes: estos óxidos estabilizan la estructura provocados por los deterioros de la adición de modificadores. Normalmente, suelen ser alcalinotérreos. Su carga divalente hace que se puedan unir a dos oxígenos para restituir el retículo dañado. Así, disminuyen la conductividad y aumenta la resistividad hidrolítica y al ácido.
- Componentes secundarios: son óxidos minoritarios con determinadas funciones, como colorear o decolorar, opacificar, etc. En otros casos son introducidos accidentalmente por las materias primas en forma de impurezas.

A continuación se van a comentar algunas de las propiedades de los vidrios más relevantes que van a influir en el trabajo de esta Tesis. Es importante tener en cuenta que las propiedades están íntimamente ligadas a sus características estructurales, que a su vez están condicionadas por la composición química y por la historia térmica del vidrio.

1.2.4. PROPIEDADES OPTICAS

Las propiedades ópticas de la materia vítrea son de gran importancia en la industria del vidrio ya que son muchos los fenómenos que derivan de la energía luminosa y de la óptica. En este apartado veremos algunos de ellos.

Las propiedades ópticas están basadas en la interacción del medio con la luz (radiación electromagnética). Generalmente, cuando la luz (I_0) incide sobre un objeto una parte es reflejada (I_r), otra absorbida (I_a) y el resto transmitida (I_t):

$$I_0 = I_r + I_a + I_t \quad (\text{Ec. I.1})$$

$$1 = \frac{I_r}{I_0} + \frac{I_a}{I_0} + \frac{I_t}{I_0} \quad (\text{Ec. I.2})$$

$$1 = \rho(\lambda) + \alpha(\lambda) + \tau(\lambda) \quad (\text{Ec. I.3})$$

Siendo $\rho(\lambda)$ la reflectancia, $\alpha(\lambda)$ la absorbancia y $\tau(\lambda)$ la transmitancia. Estas relaciones definen las propiedades de un material y son función de la longitud de onda. Normalmente, un

vidrio incoloro transparente refleja el 8 % de la luz incidente, absorbe el 1 % y transmite el resto.

I.2.4.i. Reflexión

Una parte de la radiación que se refleja al incidir sobre una superficie de vidrio transparente sigue las leyes generales de la reflexión. Este proceso físico se da cuando la energía radiante monocromática incide sobre un medio y al menos parcialmente es devuelta sin experimentar un cambio de longitud de onda. Dependiendo de cómo sea la superficie de incidencia la reflexión puede ser regular, difusa o compuesta. La Fig. I.11 muestra estos dos casos. Cuando el haz que incide sobre una superficie lisa y después de la reflexión el haz sigue paralelo y con el mismo ángulo con la normal de la superficie, se denomina reflexión regular. Sin embargo, si es difusa, la luz se reflejará en todas direcciones debida a que es una superficie rugosa y heterogénea. Mientras que la reflexión compuesta es una mezcla de ambas.

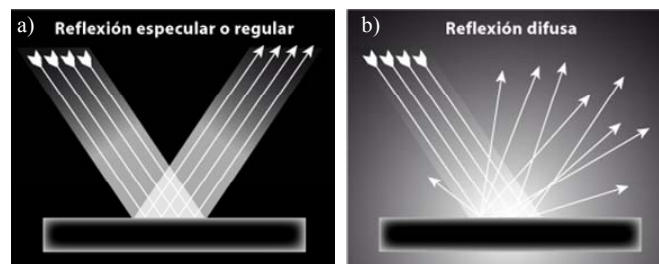


Fig. I.11 Reflexión (a) especular o regular y (b) difusa de un haz de luz incidiendo sobre la superficie de un vidrio.

I.2.4.ii. Refracción

Cuando un rayo de luz atraviesa dos medios físicos distintos, sufre una desviación de la trayectoria acercándose a la normal. La ley de Snell define este proceso mediante la siguiente relación:

$$n_1 \sin i = n_2 \sin r \quad (\text{Ec. I.4})$$

A partir de esta ecuación se define n como el índice de refracción del medio, i es ángulo de incidencia y r el de refracción. Sin embargo, si un haz luminoso pasa del aire ($n_1 = 1$) al vidrio, mediante la ley de Snell se puede calcular el índice de refracción del mismo:

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} \quad (\text{Ec. I.5})$$

Cuanto mayor sea n mayor será el ángulo de desviación que experimenta el haz luminoso que lo atraviese. El índice de refracción de los vidrios suele oscilar entre 1.5 y 1.7.

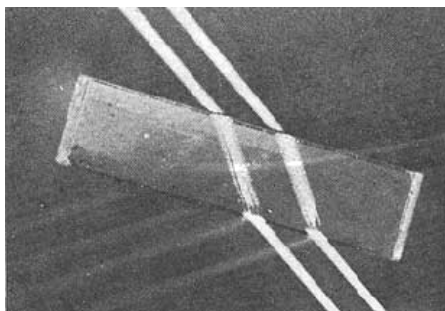


Fig. I.12 Refracción de un haz paralelo de luz por un vidrio de caras paralelas.

Por otra parte, la velocidad de la luz es distinta dependiendo del medio por el que se propague. La relación entre la velocidad de la luz en el vacío (c_0) y la que alcanza en el vidrio (c), determina igualmente su índice de refracción.

$$n = \frac{c_0}{c} \quad (\text{Ec. I.6})$$

Considerando que la velocidad de la luz ($c_0 = v\lambda$) es proporcional a la frecuencia v y a la longitud de onda λ se obtiene como consecuencia que n disminuye al aumentar la longitud de onda del violeta al rojo. Por esto, el índice de refracción siempre se refiere a una longitud de onda determinada. La mayoría de los valores tomados como índice de refracción hacen referencia a la línea media amarilla del espectro de sodio ($\lambda_D = 589.29 \text{ nm}$), y se designa como n_D .

I.2.4.iii. Absorción

La absorción óptica de un vidrio se produce al hacer incidir un haz de luz blanca sobre él con el fin de observar las longitudes de onda que absorbe selectivamente. La resultante de la suma de todos los componentes espectrales que pasan a su través da lugar al color, y según el tipo de agente colorante que contenga el vidrio le corresponderán unas bandas de absorción características. Durante el fenómeno de absorción una molécula en el estado estacionario m y expuesta a la radiación electromagnética es capaz de absorber un fotón de frecuencia ν y da lugar a una transición con un estado de energía superior n , siempre y cuando la radiación cumpla $E_n - E_m = h\nu$. Consecutivamente, la energía de la radiación absorbida es disipada mediante colisiones intermoleculares en forma de energía translacional, rotacional y vibracional de las moléculas con el consiguiente aumento de la temperatura de la muestra.

Se puede definir la absorción óptica a partir de la expresión del Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\epsilon cd} \quad (\text{Ec. I.7})$$

En esta fórmula I corresponde a la radiación transmitida, I_0 a la incidente, c es la concentración de la sustancia absorbente, d es el espesor de la muestra y ϵ es el coeficiente de extinción molar que es función de la composición del vidrio, de la temperatura a la que se

efectúa la medida y de la longitud de onda empleada. La magnitud básica que caracteriza el proceso de absorción se llama absorbancia (A) y se define como el logaritmo neperiano de la transmitancia (T):

$$A = \ln T = \ln \frac{I_0}{I} \quad (\text{Ec. I.8})$$

I.2.4.iv. Coloración

Como se ha comentado anteriormente, la absorción selectiva de las radiaciones visibles es lo que produce el fenómeno de coloración en el vidrio. La mayoría de los componentes del vidrio son incoloros, por este motivo es preciso incorporar determinados agentes colorantes ya sea en masa o bien en superficie para obtener el color deseado.

Uno de los estudios más extensos realizados sobre la coloración en vidrios es el libro publicado por W. Weyl en 1951³⁷. Según Weyl es necesario tener en consideración dos factores importantes para el estudio del color: la naturaleza de los átomos implicados en la coloración y las fuerzas químicas y eléctricas que actúan entre ellos. De esta manera, clasificó en tres grupos los agentes responsables de la coloración: los iones de metales de transición y tierras raras, los elementos no metálicos y los átomos metálicos.

Coloración por metales de transición y tierras raras

La explicación a la aparición de bandas de absorción en la zona del espectro visible se debe principalmente a transiciones internas de los electrones *d* (transiciones $d \leftrightarrow d$) pertenecientes a los iones de los elementos de transición. Estos presentan capas 3d incompletas. Mientras que para los iones de tierras raras se producen transiciones $f \leftrightarrow f$ (capas 4f incompletas).

Weyl³⁷ se basó en los supuestos de Fajans sobre interacción electrónica entre iones para interpretar las bandas de absorción. Actualmente se aplica la teoría del campo ligando para el estudio de estos cromóforos, ya que ofrece una interpretación cuantitativa de los fenómenos que ocurren. La teoría del campo ligando se basa en la interacción de los orbitales *d* del ion central con los del ligando que lo rodea. Esta interacción tiene como consecuencia el desdoblamiento de los orbitales *d* en diferentes niveles de energía. Dependiendo de si la coordinación con el ligando es tetragonal, octaédrica o cúbica adoptarán una configuración distinta, junto con una diferencia de energía entre niveles distinta.

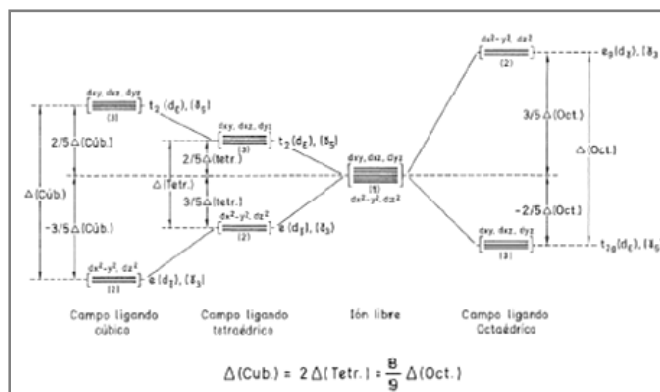


Fig. I.13 Desdoblamiento de orbitales d en campos ligandos de diferentes simetría regular.

El color producido depende en mayor medida del estado de oxidación y del número de coordinación del ion responsable. La Tabla I.2 ilustra algunos ejemplos.

Tabla I.2 Principales iones colorantes en vidrios de silicato.

Ion	Coordinación	Posición de las bandas de absorción [nm]	Transición	Color
Ti ³⁺	[Ti ^{III} O ₆]	570	${}^2\Gamma_5 \rightarrow {}^3\Gamma_3$	marrón
V ³⁺	[V ^{III} O ₆]	430	${}^3\Gamma_4(F) \rightarrow {}^3\Gamma_4(P)$	verde
		625	${}^3\Gamma_4(F) \rightarrow {}^3\Gamma_5(F)$	
V ⁴⁺	[V ^{IV} O ₄]	1050	${}^2\Gamma_3(F) \rightarrow {}^2\Gamma_5$	azul
	[V ^{IV} O ₆]	1050	${}^2\Gamma_{16}(F) \rightarrow {}^2\Gamma_5$	
	(parcialm.)			
V ⁵⁺	[V ^V O ₄]	350	transferencia de carga	
Cr ³⁺	[Cr ^{III} O ₆]	435	${}^4\Gamma_2(F) \rightarrow {}^4\Gamma_4$	verde
		630	${}^4\Gamma_2(F) \rightarrow {}^2\Gamma_4$	
		650	${}^4\Gamma_2(F) \rightarrow {}^4\Gamma_5(F)$	
		675	${}^4\Gamma_2(F) \rightarrow {}^2\Gamma_3$	
Cr ⁶⁺	[Cr ^{VI} O ₄]	365	transferencia de carga	amarillo
Mn ²⁺	[Mn ^{II} O ₄]	356		amarillo tenue
		422		
Mn ³⁺	[Mn ^{III} O ₆]	499	${}^5\Gamma_3(D) \rightarrow {}^5\Gamma_5(D)$	púrpura
Fe ²⁺	[Fe ^{II} O ₄]	440		azul
	[Fe ^{II} O ₆]	1.100	${}^5\Gamma_5(F) \rightarrow {}^5\Gamma_3$	
		2.100		
Fe ³⁺	[Fe ^{III} O ₄]	380		amarillo
		420		
		440		
Co ²⁺	[Co ^{II} O ₄]	540	${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_5$	azul
		590	${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4$	
		640	${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4(P)$	
		1.400		
		1.600	${}^4\Gamma_2(F) \rightarrow {}^4\Gamma_4(F)$	
		1.800		
	[Co ^{II} O ₆]	510	${}^4\Gamma_4(F) \rightarrow {}^4\Gamma_4(P)$	rosa púrpura
		1.180	${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_5$	
Co ³⁺	[Co ^{III} O ₄]			verde
Ni ²⁺	[Ni ^{II} O ₄]	560	${}^3\Gamma_4(F) \rightarrow {}^3\Gamma_4(P)$	púrpura
		630		
	[Ni ^{II} O ₆]	1.200	${}^3\Gamma_4(F) \rightarrow {}^3\Gamma_2(F)$	amarillo
		450	${}^3\Gamma_2(F) \rightarrow {}^3\Gamma_4(P)$	
		930	${}^3\Gamma_2(F) \rightarrow {}^3\Gamma_4(F)$	
		1.600	${}^3\Gamma_5(F) \rightarrow {}^3\Gamma_5(F)$	
Cu ²⁺	[Cu ^{II} O ₆]	790	${}^2\Gamma_3(F) \rightarrow {}^2\Gamma_5$	

Como vemos en la Tabla I.2, también pueden establecerse un proceso de transferencia de carga. En este fenómeno se transfieren electrones del ligando al ion central y viceversa. Las

bandas de adsorción resultantes suelen ser tres órdenes de magnitud superior a las transiciones $d \leftrightarrow d$.

Los iones de las tierras raras (Y, La, Gd, Yb, Lu) no suelen mostrar bandas de absorción en la zona visible del espectro, a excepción del Nd (Nd^{3+}) que da una fuerte coloración rojo-violeta.

Para obtener tonalidades intermedias se suelen mezclar conjuntamente dos o más agentes cromóforos compatibles. Por ejemplo, para conseguir vidrios negros se adiciona Cr_2O_3 , NiO y CoO. También la interacción entre pares redox en un vidrio fundido, puede dar lugar a otro tipo de tonalidades y colores³⁰.

Coloración por elementos metálicos

Uno de los ejemplos más típicos de este apartado son los vidrios Ámbar al Carbón, denominados así de manera errónea, ya que se pensaba que el color se debía a este componente porque se obtienen en condiciones reductoras, y se les añade a la mezcla vitrificable polvo de carbón. Se obtiene con azufre, hierro y carbón. Se han realizado numerosos estudios para saber cuál era el mecanismo de formación de color de estos vidrios y posteriormente la mayoría de las teorías están de acuerdo en que se necesita que coexistan iones férrico (Fe^{3+}) e iones sulfuro (S^{2-}). Es imprescindible que para la formación de color en el vidrio, se dé la fusión del vidrio en condiciones reductoras. Las bandas de absorción típicas son dos, una a 295 nm (transferencia de carga) y otra a 425 nm.

Otros ejemplos son la coloración por selenio y sus compuestos, telurio y por fosfatos.

Coloración por átomos metálicos

La coloración por átomos metálicos es ligeramente más compleja. Este grupo cromóforo está constituido por un agrupamiento cristalino compuesto de cientos de átomos. Se considera que en este estado tan pequeño de subdivisión, los átomos metálicos pierden sus propiedades metálicas, como su conductividad eléctrica y su elevada absorción de la luz. El oro, el cobre y la plata, son capaces de formar agrupaciones atómicas o nanopartículas en el interior del vidrio. Las coloraciones que se obtienen son rojo rubí para el cobre y el oro, y amarillo-ámbar con la plata. Se han realizado variados estudios acerca del tema^{37, 38}. La explicación de por qué se producía el color mediante estos átomos metálicos estaba muy confusa. Existían dos hipótesis para explicar esta coloración: la primera, sostenía que la coloración se obtenía mediante la reducción de los iones metálicos a su estado metálico, originada por agentes reductores presentes en el vidrio. La segunda, creía que el oro se disolvía en la mezcla vitrificable en átomos incoloros, al enfriar el vidrio se formaba una solución saturada de átomos metálicos incoloros y al provocar un segundo tratamiento térmico se producía el crecimiento de estas partículas, dando lugar a aglomerados que eran los responsables del color. Weyl y

colaboradores³⁹ defendían esta segunda teoría. Fundamentalmente estudiaron el rojo rubí producido por el oro. Para ellos, los agentes reductores del vidrio, como el SnO_2 , no actuaban como tal, su función era aumentar la solubilidad del oro en el fundido. Además, postularon que no había evidencia de que el oro se encontrase en estado iónico. Sin embargo, Stookey³⁸ estudió la coloración producida por estos tres elementos metálicos (Au, Cu y Ag) en condiciones oxidantes y reductoras, y además añadió agentes reductores al vidrio durante su enfriamiento y su recalentamiento. Sus experimentos aprueban la primera teoría y demuestra que el oro se disuelve en el vidrio en estado iónico, estado en el que permanece incoloro. Además, establece que la teoría de Zsigmondy⁴⁰ sobre la disolución del oro en el fundido en forma metálica viola el principio de Nerst donde metales sólo se disuelven en metales. Los agentes reductores son los que lo reducen a un estado metálico y producen la coloración por precipitación de sus átomos durante el segundo tratamiento térmico. En ausencia de ellos, el vidrio permanece incoloro. Las mismas consideraciones se aplican para el cobre y la plata.

Así pues, se puede decir que este proceso en masa de coloración por átomos metálicos comprende tres etapas:

- 1) disolución iónica del agente colorante
- 2) Reducción a su estado fundamental
- 3) Precipitación y agregación a partículas coloidales.

La formación de las partículas coloidales en el vidrio son las responsables de la coloración observada. Mediante la teoría de Mie⁴¹ puede explicarse este proceso ya que el efecto predominante que producen las partículas coloidales es la dispersión de la luz, hipótesis en la que se basa dicha teoría y de la que se desarrollará en apartados posteriores.

Procedimientos de coloración de vidrio

Los procedimientos que más se han utilizado para la coloración de vidrio han sido fundamentalmente dos.

a) La coloración en masa es uno de ellos, consiste en añadir un agente colorante (óxidos de metales de transición, tierras raras, átomos metálicos, etc) a la composición del vidrio durante la preparación de la mezcla vitrificable.

b) La coloración aplicada en superficie es el segundo método que, como su propio nombre indica, se basa en obtener una capa con color en la superficie.

La coloración producida por átomos metálicos mediante el proceso en masa no ha suscitado tanto interés a nivel práctico como el producido por intercambio iónico. Este último es más versátil, asequible y económico, y lo que es más importante no limita la aplicación a la forma o tamaño de la pieza de vidrio. Igualmente, es el mismo método utilizado desde la antigüedad y objeto de estudio en esta tesis.

El procedimiento de intercambio iónico, más ampliamente utilizado por los autores⁴²⁻⁴⁴, es el que consiste en introducir la pieza de vidrio en un baño de sales de plata fundidas, y posteriormente someterlo a un tratamiento térmico a una temperatura próxima a la del reblandecimiento del vidrio. También se ha realizado por procedimiento sol-gel⁴⁵⁻⁴⁷. Pero el que nos interesa en este trabajo es el realizado en la época medieval por los artesanos vidrieros en sus talleres. De la bibliografía de los diferentes tratados, se deduce que realizaban una mezcla con sales de plata y arcillas aglomeradas con agua y goma arábica entre otros, que depositaban en la superficie del vidrio. Después, llevaban a cabo el mismo tratamiento térmico. Este último proceso es el que nos interesa en este trabajo y el que ha sido aplicado a todos los vidrios utilizados para el estudio.

I.2.4.v. Medida del color

Hoy en día, el color en el vidrio es utilizado en la mayoría de los casos con fines estéticos en la industria del vidrio. Por ello, obliga a adoptar un sistema de medida y especificación del color adecuado, capaz de definirlo de manera cuantitativa. Uno de los métodos más utilizados es la absorción óptica. Sin embargo, la información dada por las curvas espectrofotométricas de absorción óptica es insuficiente para determinar el color de un objeto, y por ello, es necesario el uso de otros parámetros para su especificación.

Inicialmente, la medida del color se basó en que cualquier color puede ser igualado por la suma de tres colores convenientemente elegidos, es decir, suficientemente luminosos y al mismo tiempo independientes entre sí. Estudios sobre mezclas aditivas de colores fueron realizados por Herman Günter Grassman y se denominaron leyes de Grassman. Con el tiempo se llegaron a mejorar los sistemas de medida y en 1913 la *Comisión Internacionale de l'Eclairage* (CIE), principal institución que hace recomendaciones sobre colorimetría, define tres colores primarios estándar no reales, denominados valores triestímulos.

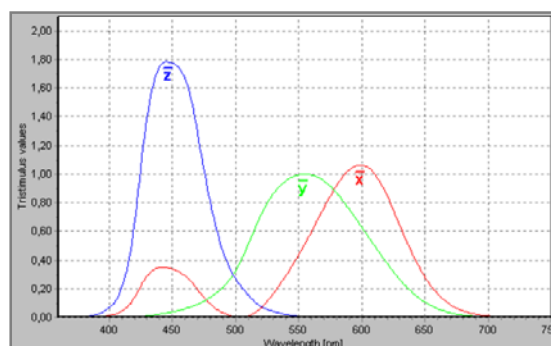


Fig. I.14 Representación de las funciones colorimétricas x, y, z en función de la longitud de onda para el observador patrón CIE 1931.

Estos valores son imaginarios y pueden definirse de manera matemática mediante funciones. De esta manera, se especifica la cantidad de color primario necesario para igualar cada radiación monocromática del espectro visible, para un vatio de potencia, y así describir un color espectral cualquiera. Este conjunto de primarios se conoce como modelo de color XYZ y a partir del cual pueden describirse todos los modelos de color que surgen hoy en día. Por otro lado, X, Y, Z representan vectores en un espacio tridimensional de color y especifican la cantidad de color primario necesario para obtener un color. A partir de ellos, se definen las coordenadas de cromaticidad mediante las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (\text{Ec. I.9})$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (\text{Ec. I.10})$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (\text{Ec. I.11})$$

$$x + y + z = 1 \quad (\text{Ec. I.12})$$

Así, para especificar un color se realiza en función de Y, x, y, donde las coordenadas x, y son las seleccionadas para evaluar la cromaticidad de una muestra e Y la luminancia. Sin embargo, este modelo no tiene en cuenta la percepción que tiene el ojo del color, además de que se observó en el diagrama de cromaticidad que a iguales distancias x, y no correspondían con iguales diferencias de color percibidas, por ello, surgió la necesidad de lograr un sistema de color uniforme y con todo el espectro de visión del ojo humano. En 1971 la CIE dio su origen al sistema de color normalizado CIELab, definido por tres coordenadas colorimétricas L*, a*, b* (Fig. I.15). Éstas son magnitudes adimensionales que se calculan mediante las siguientes ecuaciones:

$$L^* = 116 (Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad Y/Y_n > 0.01 \quad (\text{Ec. I.13})$$

$$a^* = 500 [(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad (\text{Ec. I.14})$$

$$b^* = 200 [(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad (\text{Ec. I.15})$$

donde X_n, Y_n, Z_n son los valores triestímulos calculados para un difusor perfecto.

Actualmente, este sistema de medida del color es utilizado ampliamente en distintos sectores.

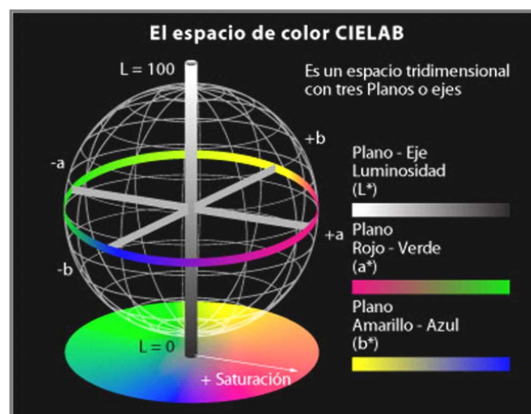


Fig.I.15 Coordenadas de color CIELab.

En este espacio, la coordenada L^* define la luminosidad ($0 < L^* < 100$), es decir, la cantidad de luz blanca que hay sobre las otras dos coordenadas. Mientras que a^* y b^* ($-100 < a^*, b^* < 100$) son las coordenadas de cromaticidad. En la Fig. I.15 a^* y b^* indican direcciones de colores: la coordenada a^* tiende al rojo para valores positivos y al verde para valores negativos. Análogamente, la coordenada b^* tiende al amarillo para valores positivos y al azul para valores negativos. Un corte horizontal en el modelo CIELab da lugar a un plano, en el cual se representan todos los valores a^* y b^* para una misma luminosidad.

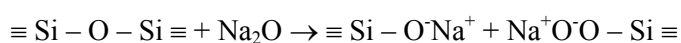
Antes de llegar a estas conclusiones, se tuvieron también en cuenta para la medida del color las fuentes de luz, ya que interaccionan con el objeto y son los que lo hacen visible para el observador. La CIE propuso el uso de los iluminantes patrón normalizado. Éstos constituyen una luz teórica con una distribución espectral relativa. Concretamente, la CIE definió varios patrones entre ellos están el iluminante D65 que corresponde a luz diurna media con excitación ultravioleta, y el iluminante A que equivale a la luz generada por una bombilla incandescente. En este trabajo, dado que la aplicación de los vidrios coloreados es para vidrieras históricas, las cuales se aprecian mejor bajo la luz del día se ha empleado el iluminante D65. Además, se acordó en aplicarlo a un determinado campo de visión, que representa unas determinadas condiciones de observación para la mayoría de los observadores humanos, como son el observador de 10° y de 2° ⁴⁸.

I.2.5. CONSIDERACIONES ESTRUCTURALES EN VIDRIOS DE SILICATO

La estructura tetraédrica SiO_4 es la principal unidad estructural de la que se componen los vidrios de silicato. Se encuentran unidos entre sí compartiendo uno o más vértices de oxígeno. De esta manera, existe una compensación eléctrica entre el Si^{4+} y los cuatro O^{2-} , cada anión oxígeno satisface dos cargas de valencia con un ion silicio y las otras dos se compensa con la unión a otro ion silicio, así puede llegar a formarse cadenas lineales, anillos, redes

laminares y redes tridimensionales. Los iones oxígenos pueden también compensarse uniéndose a dos iones Al^{3+} , tres iones Mg^{2+} o Zn^{2+} en coordinación octaédrica.

Cuando se añaden a la sílice óxidos modificadores (Na^+ , K^+ , etc) las propiedades del vidrio se deterioran ya que se producen roturas parciales en la red que disminuyen la cohesión del retículo vítreo. Ello va unido a una disminución en la temperatura de reblandecimiento, de la rigidez mecánica, aumento del coeficiente de dilatación térmica y un mayor riesgo de desvitrificación. La red de vidrio tiene que compensar la aparición de oxígeno proveniente de los óxidos modificadores. Teniendo en cuenta que por cada unidad de óxido se rompe un enlace Si-O-Si, dos oxígenos puente se quedan sin compartir, lo que conlleva a una discontinuidad reticular de acuerdo con el siguiente esquema:



La rotura de la red vítrea puede aumentar al aumentar el contenido en óxidos alcalinos.

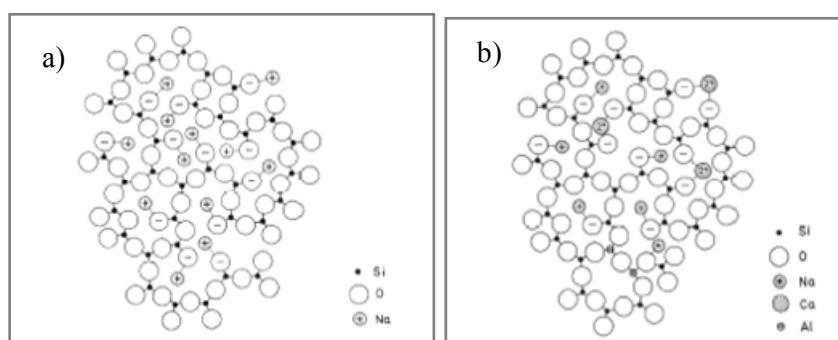


Fig. I.16 Simulación de la estructura de vidrio con (a) Na_2O y (b) con Na_2O , CaO y Al_2O_3 .

Los iones alcalinotérreos también producen estas roturas en la red pero a escala más pequeña ya que además debido a su doble carga positiva, pueden enlazarse a dos oxígenos puente y restituir la red. Para impedir que ocurra esta degeneración de la red se suelen añadir determinadas cantidades de óxidos alcalinos y alcalinotérreos. El Al_2O_3 es incorporado a la sílice y a los óxidos modificadores en cantidades muy pequeñas. Actúa como modificador de red en coordinación octaédrica uniéndose a oxígenos no puentes y como vitrificante sustituyendo al silicio en coordinación tetraédrica³⁰.

En los procesos de difusión los iones alcalinos son los que toman mayor parte de estos procesos, debido a su pequeño tamaño son capaces de salir de la estructura dejando huecos libres en la red, permitiendo que sean ocupados por otros iones mediante intercambio iónico, modificando las propiedades iniciales del vidrio. Además, debido a su alta movilidad son los responsables de la conductividad del vidrio.

1.2.6. PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas de los vidrios han sido ampliamente estudiadas debido a la infinidad de las aplicaciones encontradas dentro de la vida cotidiana. Es bien sabido que suelen ser duros y ofrecen resistencia al rayado pero son frágiles con una baja resistencia a la fractura.

Desde un punto de vista físico, la dureza del vidrio nos informa sobre su estado de rigidez y su elasticidad. Durante la medida de la dureza se producen huellas imperceptibles en su superficie dando lugar a una deformación elástica-plástica. Si se sobrepasa el límite elástico del material se produce la rotura. Ainsworth⁴⁹ y Petzold et al.⁵⁰ observaron que un aumento en la proporción de iones modificadores en el vidrio producía una disminución en la dureza del material debido a que la cohesión reticular de la red es menor en presencia de estos óxidos. La sílice vítrea presenta unos valores de módulo elástico muy elevados ($E = 72 \text{ MPa}$), cuando se incorporan óxidos alcalinos, este valor disminuye ya que el número de enlaces Si-O-Si disminuye de la misma forma que el valor de microdureza.

El vidrio en su estado rígido no presenta deformación plástica cuando se aplica una tensión en la superficie, es decir, no es capaz de absorber la energía aplicada, y finaliza provocando una rotura debida a su fragilidad. En cuanto a la resistencia mecánica de los vidrios existe un gran desacuerdo entre los valores calculados y los observados para un mismo conjunto de muestras. Se han postulado distintas teorías para explicar esta diferencia. La más aceptada ha sido la teoría de Griffith⁵¹ basada en la suposición de que el vidrio tiene en su superficie pequeñas microgrietas que actúan como centros de concentración de tensiones que son las que realmente determinan su rotura.

En el caso concreto del trabajo realizado en esta tesis, no son muchos los estudios realizados de microdureza cuando se produce el intercambio iónico. Chaudhri⁵² demostró que cuando la superficie es modificada mediante el templeado del vidrio o mediante el intercambio iónico las propiedades mecánicas del vidrio cambian. Ahora bien, es bien sabido que los vidrios antiguos intercambiados con plata eran muy resistentes y presentaban propiedades anticorrosivas más perdurables que los vidrios pintados con otro tipo de coloraciones. Funabiki⁵³ preparó vidrios aluminosilicatos y con intercambio iónico con plata para estudiar sus propiedades mecánicas (microdureza, módulo de Young y fractura). Observó que la dureza y el módulo de elasticidad del vidrio tratado mediante intercambio iónico aumentaban considerablemente con respecto al vidrio sin tratar. Funabiki consideró el vidrio preparado ausente de NBO, con lo cual la explicación del aumento de las propiedades mecánicas fue debido a un cambio en la distancia del enlace o ángulo del grupo Al-O-Si que dependía de la fracción de Ag^+ y Na^+ introducida en el vidrio. Sin embargo, hay estudios⁵⁴ que indican que la microdureza disminuye con la formación de nanopartículas de plata. Se supone que antes de la formación de estas nanopartículas se rompen enlaces Ag-O-Si, la acumulación de átomos de

plata para formar los nanoclusters incrementa la concentración de huecos en la estructura, disminuyendo la microdureza del vidrio originalmente. En cambio, otros estudios⁵⁵ no observan ningún tipo de alteración producida en la zona del intercambio iónico.

Como se deduce de la literatura, parece difícil establecer una generalidad común acerca de la dureza en vidrios intercambiados. Además, en la mayoría de los casos, se está haciendo referencia a escalas muy pequeñas del orden de nanómetros y es difícil encontrar una técnica que pueda apreciar estos cambios en la red vítrea cuando se ha producido el intercambio iónico.

I.3. LA COLORACIÓN MEDIANTE PARTÍCULAS COLOIDALES DE PLATA

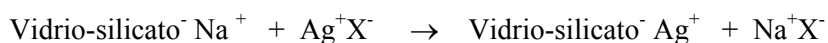
Hoy en día el estudio de la formación de nanopartículas en la red vítrea tiene además una potencial aplicación en materiales ópticos no lineales para fabricar dispositivos fotónicos⁵⁶. Existen varios trabajos en los que se estudia las propiedades ópticas no lineales de la plata coloidal en vidrios⁵⁷. De manera convencional, se utiliza el método de intercambio iónico seguido de tratamientos con RX⁵⁶, irradiación láser⁵⁸ o tratamientos térmicos⁵⁹. Este método también se ha utilizado ampliamente para la coloración en vidrios introduciendo un vidrio en un baño de sales fundidas o bien aplicando una pasta en la superficie del vidrio como se ha comentado anteriormente. Además esta coloración ha sido portada desde la antigüedad y el interés que ha suscitado para descubrir los mecanismos de formación de esta coloración ha producido una infinidad de estudios.

Weyl³⁷ reconoce a Ebell⁶⁰ como el primero que determinó que la naturaleza del átomo de plata era el que producía la coloración amarilla a unos pocos micrómetros de la superficie del vidrio. Sin embargo, a partir de finales del siglo XIX principios del XX numerosos trabajos⁶¹ comenzaron a surgir proporcionando una explicación a los numerosos procesos que ocurrían durante el intercambio iónico. Seguidamente se va comentar algunas de estas teorías.

I.3.1. PROCESOS DE INTERCAMBIO IÓNICO

La coloración por amarillo de plata también es denominada coloración por cementación y se basa en un proceso de intercambio iónico entre los iones alcalinos del vidrio y los iones plata de la mezcla que debe estar en contacto con la superficie^{62, 63, 64, 65}. Los iones plata se colocan siguiendo un gradiente decreciente desde la superficie hacia el interior, que determina el perfil de difusión⁶⁶.

La reacción de intercambio iónico que se produce durante el tratamiento térmico puede describirse mediante la siguiente ecuación:



Donde X pueden ser sulfuros, nitratos, carbonatos o cloruros³⁷.

Este intercambio iónico transcurre a una temperatura próxima a la de reblandecimiento del vidrio, donde los iones comienzan a vibrar y pueden cambiar sus posiciones dentro del vidrio a una velocidad muy rápida. Se ha considerado⁶⁷ que la plata presenta una alta movilidad iónica y polarizabilidad eléctrica debida a su configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^{10}$. De esta manera, los iones alcalinos de la red del vidrio son remplazados por una cantidad equivalente de iones plata a una determinada temperatura. El intercambio que se produce entre los iones sodio y los iones plata es relativamente fácil debido a la semejanza de ambos iones tanto en tamaño como en carga^{37, 68-70}. Por ello, no debe requerir cambios de volumen de la estructura vítrea. Sin embargo, algunos efectos si que han sido observados tales como una disminución de la temperatura de transformación del vidrio (T_g), efectos que son atribuidas a una diferencia en el número de coordinación provocando diferencias estructurales⁷¹.

La migración de la plata iónica hacia el interior del vidrio está regida por las leyes de difusión de Fick⁷² ya que se produce un gradiente de concentración de plata perpendicular desde la superficie hasta algunos micrómetros hacia el interior del vidrio. Según la ecuación de Fick la cantidad de partículas intercambiadas es proporcional al gradiente de concentración:

$$J = D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (\text{Ec. I.16})$$

D es el coeficiente de difusión característico del elemento difundido y n es la concentración de dicho elemento a lo largo de una distancia x . La solución de esta ecuación diferencial para el caso de una difusión unidimensional⁷³ es la siguiente:

$$x = \sqrt{2Dt} \quad (\text{Ec. I.17})$$

Luego para cada temperatura, la cantidad de plata iónica intercambiada con sodio es directamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. Si consideramos que durante el intercambio iónico difunden dos especies iónicas distintas (Ag^+ y Na^+), éstas tendrán diferentes coeficientes de difusión. Por ello, la velocidad de difusión de los iones plata y sodio viene definida por la siguiente ecuación de Nerst⁷⁴:

$$\frac{1}{D} = N_A \cdot \frac{1}{D_A} + N_B \cdot \frac{1}{D_B} \quad (\text{Ec. I.18})$$

En esta ecuación N representa la fracción de difusión. Al mismo tiempo de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, D crece exponencialmente con la temperatura:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta F}{RT}} \quad (\text{Ec. I.19})$$

D_0 es un factor de frecuencia y ΔF es la energía de activación.

Como vemos, las variables que hay que tener en cuenta en el proceso de difusión son el tiempo del tratamiento térmico, la temperatura y la concentración inicial de sal de plata.

Por otro lado, en esta reacción el anión suele ser de gran tamaño (nitratos, carbonatos). Richter⁷⁵ estudió la influencia de halogenuros midiendo la profundidad de la difusión de los iones plata y los resultados son dispares. Parece ser que el anión influye en la profundidad de la difusión del ion plata, alcanzando una mayor difusión para el ion cloruro de 0.735 mm. Este resultado indica que la diferencia de la fuerza motriz de difusión de los iones plata en superficie es mayor para el AgCl que el AgBr y el AgI. Sin embargo, no se han encontrado más información acerca de este tema. En la mayoría de los trabajos se utiliza el nitrato de plata con muy buenos resultados, a pesar de su alta reactividad.

1.3.2. DISTINTAS TEORÍAS ACERCA DE LA REDUCCIÓN DE PLATA

Una vez se ha producido la difusión de los iones plata hacia el interior del vidrio, los iones plata son reducidos a plata metálica. Este punto ha derivado en muchas controversias. De acuerdo con la literatura, existen varias explicaciones sobre la reducción de la plata. La más aceptada es la existencia en el vidrio de agentes aceptores de electrones, ya sean los propios oxígenos de la red vítrea formando NBO, o bien por la adición de agentes reductores.

Araujo⁶² realizó estudios por intercambio iónico Ag^+/Na^+ para aumentar el índice refracción. Durante del proceso de intercambio iónico se produce la extracción de los electrones de los oxígenos unidos al silicio, provocando oxígenos no puente (NBO) que a su vez producían la reducción de los iones plata a plata metálica. Cuanto mayor NBO mayor número de plata metálica que se agregaba y formaba los nanoclusters responsables del color. Al añadir Al_2O_3 al fundido compensaba las cargas producidas por el intercambio iónico y la formación de plata metálica disminuía con la consiguiente disminución del color. Inman⁶⁴ demostró más tarde en vidrios aluminosilicatos de sodio mediante estudios de absorción de estructura fina de RX que con un mayor número de NBO en la estructura vítrea favorecía la movilidad de los iones plata y el efecto de álcali mixto entre el Na^+ y el Ag^+ . Por otro lado, Zsigmondy⁷⁶ introdujo estudios que revelan que en vidrios con altos contenidos de FeO y As_2O_3 , se obtiene una coloración amarilla intensa mientras que en un vidrio que carece de estos constituyentes en su composición no presenta color. Es decir, se necesitan agentes reductores para que reduzcan los iones plata a plata metálica y así se produzca una difusión y una agregación de cristales de plata que produzcan coloración. Villegas y colaboradores^{43, 65, 77, 78} apoyan esta teoría y fundamentan todos los experimentos en esta premisa. Sus estudios se basan en dopar vidrios de plomo con distintos agentes reductores (As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO , CeO_2). Dependiendo del agente reductor

incorporado la agregación y distribución de los coloides es distinta, sin embargo sin agentes reductores en el vidrio sin dopar no se observa coloración. Cuando se produce la difusión de los iones plata, éstos pueden ser reducidos por potenciales redox cercanos a -500 mV, siendo un proceso reversible⁶⁵. Por lo tanto, cuanto menor sea el potencial redox más efectivo será la reducción de los iones plata a plata metálica. Kobayashi⁷⁹ demostró que en vidrios sodocálcicos dopados con Ag_2O y As_2O_3 la absorción de las partículas coloidales de plata depende de la relación $\text{Ag}^+/\text{As}^{3+}$.

Anterior a todos estos estudios, Weyl⁸⁰ experimentó que si el vidrio no contiene agentes reductores era posible reducir la plata mediante una atmósfera de hidrógeno produciendo la difusión del hidrógeno en el vidrio a temperaturas elevadas o bien bombardeando la superficie con electrones. El resultado fue un vidrio incoloro con una alta fluorescencia lo que indica que la plata se encontraba en forma metálica pero no agregada en forma de coloides. Por tanto, los iones plata o átomos aislados no producen coloración.

I.3.3. AGLOMERACIÓN Y FORMACIÓN DE PARTICULAS COLOIDALES

Finalmente, la plata metálica en forma de átomos se agrega y forma las partículas coloidales o nanoclusters (Ag_n^0) con diámetros de partículas que suelen oscilar entre 1 a 100 nm⁸¹.

La coloración amarilla es producida por la existencia de estas partículas en la matriz vítrea. La determinación de las partículas coloidales de plata más común se realiza mediante absorción óptica en la región del visible, mientras que la observación de dichas partículas se realiza mediante transmisión electrónica de barrido (TEM). La Fig. I.17 muestra un ejemplo típico de absorción óptica de un vidrio con partículas coloidales de plata. La banda de absorción de las partículas coloidales de plata suele encontrarse entorno a 410-420 nm. Esta banda corresponde a una resonancia de plamones superficiales (Surface Plamon Resonante = SPR) originada por la formación de partículas coloidales de plata en la red vítrea. La posición y la forma de SPR están unidas fuertemente a la forma, tamaño y agregación de los nanoclusters y depende del medio dieléctrico en el que se encuentre⁸². La dispersión de la luz producida al incidir un rayo de luz sobre estas partículas coloidales puede ser explicada mediante la teoría de Mie.

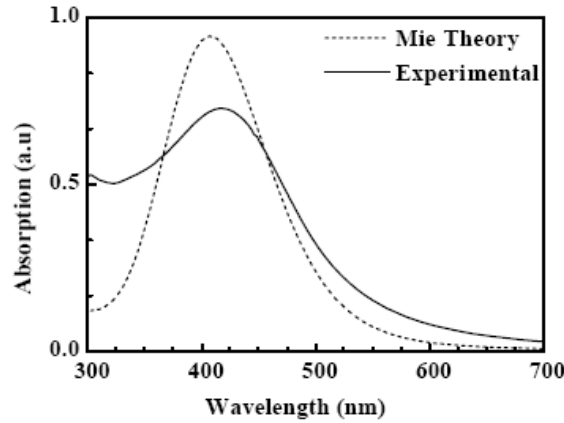


Fig. I.17 Espectro de absorción óptica teórico según la teoría de Mie (rayas) y experimental (raya continua) de un vidrio sodocálcico con partículas coloidales de plata en la red vítrea⁵⁶.

La teoría de Mie⁴¹ está basada en la resolución de las ecuaciones de Maxwell para la dispersión (scattering) de la radiación electromagnética aplicada a partículas con simetría esférica. Mie explica que esta dispersión se debe a la diferencia entre el índice de refracción de la red vítrea y el producido por las partículas coloidales o nanoclusters inmersas en un medio eléctrico. Supone que estas partículas son esferas con el mismo diámetro y la misma composición y con una distancia entre ellas suficiente para no tener en cuenta las interacciones. De esta manera, se obtiene la cantidad total de energía dispersada como el producto de la energía dispersada de cada partícula individual multiplicada por el número total de partículas. La interacción entre el campo electromagnético incidente y el dispersado por cada partícula esférica viene definida por:

$$Q_{\text{abs}} = Q_i - Q_{\text{sca}} + Q_{\text{ext}} \quad (\text{Ec. I.20})$$

Q es la cantidad neta de energía absorbida (abs), incidente (i), dispersada (sca) y la de interacción entre los dos campos (ext), respectivamente. Si el medio que rodea la partícula no es absorbente se considera $Q_i = 0$, y por lo tanto:

$$Q_{\text{ext}} = Q_{\text{sca}} + Q_{\text{abs}} \quad (\text{Ec. I.21})$$

Si, además, se normaliza considerando la potencia incidente por unidad de área y en aproximación a un campo lejano, se obtienen secciones eficaces de extinción (C_{ext}), de dispersión (C_{sca}), y de absorción (C_{abs}).

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}} \quad (\text{Ec. I.22})$$

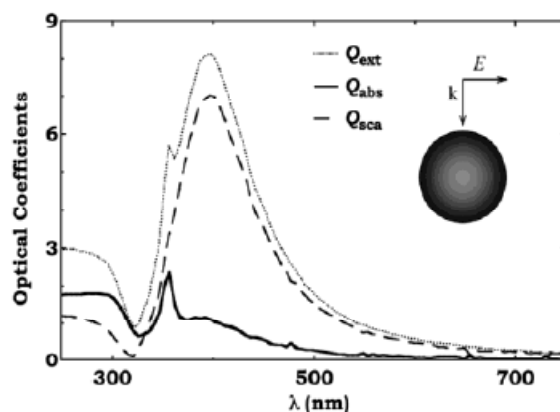


Fig. I.18 Coeficientes ópticos para una nanoesfera de plata⁸³.

La Fig. I.18 muestra la Q_{ext} , Q_{abs} y Q_{sca} (líneas gris, línea negra punteada, línea negra sólida, respectivamente) en función de la longitud de onda de luz incidente para partículas nanométricas de plata con forma esférica.

Estas secciones eficaces son complicadas integrales función del índice de refracción y de coeficientes de dispersión. A pesar de los avances tecnológicos para la resolución de ecuaciones matemáticas, las ecuaciones de Mie son muy complejas y presenta algunas limitaciones, como la evaluación de un tamaño para un sistema determinado de partículas. A lo largo de décadas esta teoría ha sido desarrollada y completada por otros autores como Infield⁸⁴, Dave⁸⁵, Lenz⁸⁶ o Wiscombe⁸⁷, pero la mejor descripción de la teoría de Mie que se ha realizado ha sido por Van de Hulst⁸⁸. Este autor clasificó las zonas explicadas por Mie y todas sus aproximaciones en una representación en función de las dimensiones de las partículas ($\alpha = 2\pi r/\lambda'$; r = radio de partícula y λ' = longitud de onda de la luz en el medio) y el índice de refracción (m)(Fig.x). En la Fig. I.19 Van de Hulst estableció que para partículas muy pequeñas o con un índice de refracción similar al medio que le rodean se utilizan las aproximaciones de Rayleigh⁸⁹ y Rayleigh-Gans⁹⁰, respectivamente. Mientras que los fenómenos ordinarios de refracción, reflexión y difracción se aplican a partículas de gran tamaño comparado con la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente. La región del centro hace referencia al cambio de fase de luz cuando atraviesa la partícula dispersada, viene definida de la siguiente manera:

$$2r(m-1)(2\pi/\lambda') = 2\alpha(m-1) \quad (\text{Ec. I.23})$$

La diagonal definida entre cero e infinito define los límites de estos procesos:

$$2\alpha(m-1) < 1 \quad \text{Rayleigh, Rayleigh-Gans}$$

$1 < 2 \alpha (m-1) < 5$	Generalmente accesible sólo a la teoría de Mie
$2 \alpha (m-1) > 5$	Reflexión, refracción y difracción

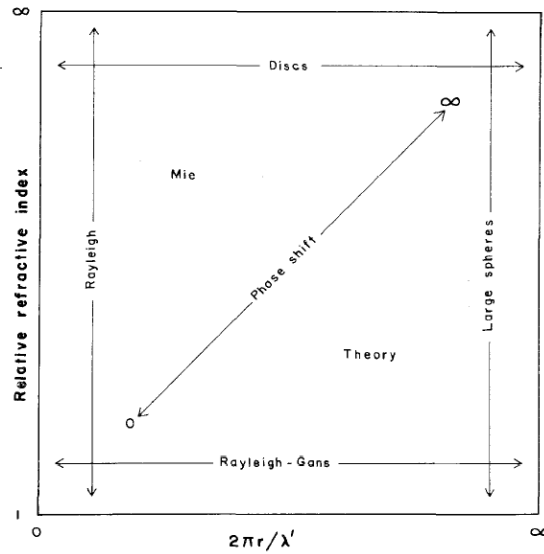


Fig. I.19 Regiones en las que se aplica las soluciones aproximadas de la ecuación de Mie, clasificadas por índice de refracción y tamaño de partícula⁸⁸.

Si asumimos que las partículas coloidales son esféricas y de tamaño (d) más pequeño que la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente λ ($d \ll \lambda$), el resultado es un pico de absorción debido a la excitación de un modo de plasma dipolo o SPR, cuyo espectro de extinción óptica puede ser descrito por la teoría de Mie aplicando la aproximación dipolar. Dicha aproximación se fundamenta en la función dieléctrica de nanopartículas inmersas en una matriz con una constante dieléctrica ϵ_0 y suponiendo un límite quasi-estático ($d \ll \lambda$):

$$\epsilon_m(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (\text{Ec. I.24})$$

Esta función dieléctrica correspondiente al material depende de las constantes ópticas del mismo. Por tanto, el coeficiente de absorción de un conjunto de nanopartículas esféricas con un determinado densidad (N) y volumen (V) es el siguiente:

$$\alpha = C_{abs} N = \frac{\omega}{c} V \frac{9 \epsilon_{2m} \epsilon_d^{3/2}}{(\epsilon_{1m} + 2 \epsilon_d)^2 + \epsilon_{2m}^2} N \quad (\text{Ec. I.25})$$

Si el denominador de esta ecuación I.25 se minimiza:

$$\epsilon_{1m}(\omega_r) = -2 \epsilon_d \quad (\text{Ec. I.26})$$

Aparece en el espectro de absorción una resonancia de plamones superficiales (SPR), que indica que la radiación electromagnética incidente coincide con la frecuencia de la

oscilación bipolar colectiva de los electrones libres en la superficie de la nanopartícula. Esta ecuación indica que el tamaño de las nanopartículas afecta a la amplitud de la SPR, mientras que la posición y ancho de banda dependen sólo de las propiedades ópticas del metal y del medio que rodea las partículas.

Como se ha comentado, a partir de la información aportada por la aparición de SPR se puede realizar un cálculo teórico. I.17 se muestra una comparación entre el espectro de absorción experimental y el teórico para un vidrio sodocálcico que presenta nanoclusters de plata.

De acuerdo con la teoría de Mie⁴¹, se puede predecir la forma de los nanoclusters a partir del número de bandas presentes en la región visible del espectro. De esta manera, una sola banda predice la formación de nanopartículas esféricas.

I.3.4. IMPLICACIONES ESTRUCTURALES

Como se ha comentado anteriormente, durante los procesos de intercambio iónico Ag^+/Na^+ y la difusión del ion plata hacia el interior del vidrio se pueden provocar alteraciones estructurales en la red vítrea. Varios autores han estudiado la evolución de la estructura vítrea durante el tratamiento térmico mediante distintas técnicas como FTIR, Si-MAS RMN o XPS^{63,91}.

Algunos de estos estudios corroboran que los procesos que se dan durante el tratamiento térmico tiene lugar de la forma siguiente: en primer lugar hay una resistencia a la contracción reticular (tensile stress) provocada durante la relajación térmica de la estructura vítrea, cuando transcurren los procesos de difusión desde la superficie y la precipitación de la plata, debida a la diferencia de tamaños entre Ag^+ y Na^+ ($r_{\text{Ag}^+}/r_{\text{Na}^+} = 1.29$)⁹². A medida que la temperatura va aumentando, algunos iones plata adquieren la suficiente energía como para formara enlaces Ag-O, además la concentración de iones plata en la superficie aumenta de manera más rápida. Se puede llegar a generar un potencial repulsivo que retarde o disminuya la difusión de los iones plata hacia capas más internas del vidrio. Estudios realizados por Wang⁹³ aseguran que el enriquecimiento de la plata en superficie decae a partir de temperaturas mayores de 350 °C para un vidrio sodocálcico.

También se han realizado trabajos en los que se estudia el entorno químico de los oxígenos de la red vítrea o bien de la plata iónica difundida. Houde-Walter y colaboradores⁹⁴ determina el entorno químico del Na^+ en vidrios sódicos mediante XAFS y el entorno de Ag^+ después del intercambio iónico Na^+/Ag^+ . Realizan una simulación sobre un modelo estructural donde se observa la unión de los iones plata a la red vítrea. En la Fig. I.20 vemos como cada ion plata se

coordina doblemente con iones oxígeno. De estos estudios se deduce que el entorno químico del ión plata es muy parecido a Ag_2O .

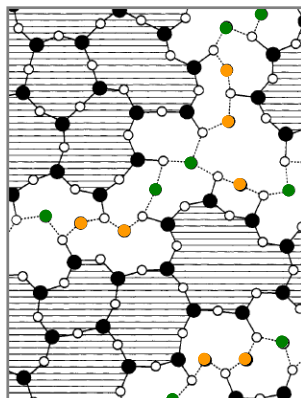


Fig. I.20 Simulación sobre la unión de la plata iónica difundida en un vidrio de silicato (a) y en un aluminosilicato (b). Círculos negros = Si; Círculos blancos = Oxígeno; Círculos verdes = sodio; círculos naranja = plata.

Más tarde T. Yano⁶³ realizó un estudio sobre el estado químico del oxígeno en un vidrio sodicocálcico mediante XPS y ^{29}Si MAS-NMR. En estos experimentos concluye que la relación NBO (oxígenos no puente) disminuye en relación a oxígenos unidos (oxígenos puente) cuando la cantidad de Ag^+ aumenta y, concluye que, probablemente existe una redistribución de la carga alrededor de los tetraedros SiO_4 , de tal manera que el ion plata esté unido con coordinación 2 a un NBO y a un oxígeno compartido, como se muestra en la Fig. I.20.

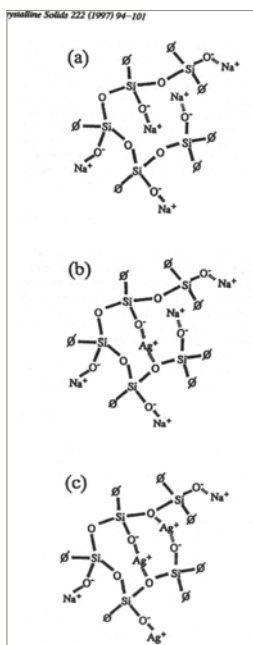


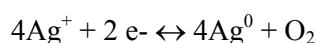
Fig. I.21 Modelo estructural propuesto por T. Yano⁶³ durante el intercambio iónico. a) Antes de que se produzca el intercambio iónico entre los iones plata y sodio, predominan los tetraedros SiO_4 formados por unidades Q_3 . b) los iones sodio son intercambiados por los iones plata. C) algunos iones plata interaccionan con oxígenos puente y no puente formando enlaces de hidrógeno y favoreciendo la coordinación.

Una vez que la plata iónica se ha difundido hacia el interior del vidrio, si consideramos la energía libre de Gibbs⁹⁵ de la plata metálica, SiO₂ y Ag₂O (0 kJ/mol, -11.2 kJ/mol, -837 kJ/mol, respectivamente) parece posible que los enlaces Ag-O formados anteriormente, puedan disociarse para formar Si-O y Ag-Ag. Según Wang, si se combina esta pérdida con una disminución de la tensión vítrea, los iones que se encuentran dentro de la estructura vítrea difundirían hacia la superficie y precipitarían para mantener un sistema de mínima energía. Este mismo proceso ocurre en la formación de nanoclusters de plata en SiO₂ con plata implantada iónicamente⁹⁶. Por ello, algunos autores^{79,92,97} han propuesto la siguiente reacción en superficie:



Parece ser que el ion plata puede actuar cogiendo electrones u ocupando huecos positivos formándose así plata metálica o plata oxidada Ag²⁺, respectivamente. Con la temperatura este equilibrio se desplaza hacia la formación de plata metálica y plata oxidada (Ag²⁺) unida a dos oxígenos, causando una disminución en el número de NBO y en la carga efectiva de Si ($\equiv \text{Si} - \text{O}^{2-} \dots \text{Ag}^{2+}$).

Por otra parte, existe una acumulación de NBO en la superficie como consecuencia de la difusión de los iones plata. Según Wang⁹², una solución para minimizar la energía libre del sistema es la polimerización de la red vítrea durante el enfriamiento. Al precipitar la plata se da una relajación en el sistema, algunos NBO reaccionan con otros grupos NBO, uniendo progresivamente la red, los electrones producidos de esta reacción se neutralizan formando plata metálica:



Como consecuencia, se produce una desorción del oxígeno en la superficie durante el enfriamiento.

A las mismas conclusiones acerca de la polimerización en superficie llega Sharaf y colaboradores⁹⁸ mediante estudios de FTIR en vidrios sodocálcicos con plata. A partir de los resultados, proponen que al mismo tiempo que se forman los nanoclusters de plata, disminuyen los enlaces Ag-O-Si cerca de la superficie y aumentan la formación de los enlaces Si-O-Si, con la consiguiente polimerización de la red vítrea. Por otro lado, esto puede dar una explicación sobre la durabilidad de los vidrios medievales con plata en relación al deterioro observado en el resto de la vidriera con respecto a otras coloraciones. Estudios similares se han realizado y se discutirán en apartados posteriores.

I.3.5. COLORACIÓN DEL VIDRIO POR AMARILLO DE PLATA (ARCILLAS, AGLOMERANTES, ETC)

Actualmente, no se conoce un sector industrial que aplique esta coloración ya que este color depende de muchas variables (composición del vidrio, temperatura del horno, tiempo de tratamiento) y es difícil de controlar.

La composición real del amarillo de plata que utilizaban los vidrieros medievales no está muy clara. A pesar de todos los estudios que se han hecho sobre esta coloración a nivel físico-químico, sigue existiendo varios aspectos sin aclarar, entre ellos la función de las arcillas y/o ocre, la naturaleza química de las partículas que constituyen el grupo colorante, la necesidad de agentes reductores, sus propiedades mecánicas, etc.

El estudio de esta coloración es importante por las grandes ventajas que presenta en la industria del vidrio incoloro. Mediante el mecanismo de coloración en masa existe un elevado porcentaje de desecho y las pérdidas económicas que implican al parar la producción para cambiar la coloración. Con este tipo de coloración se parte inicialmente de vidrio incoloro y a partir de él se produce el tratamiento térmico por intercambio iónico. Por otro lado, los vidrios que quedan de restos de vidrieras con la aplicación de plata se ha visto que confiere al vidrio propiedades de refuerzo en superficie además de propiedades antibactericidas. Esto nos hace pensar que el método medieval pueda aplicarse para otro tipo de aplicaciones que nos interesen, además de realizar una correcta restauración del Patrimonio histórico y recuperar lo mejor posible el material deteriorado.

I.4. COMPONENTES DE LA COLORACIÓN AMARILLO DE PLATA

Como se ha comentado en el apartado I.1 la composición del Amarillo de Plata fue un “tesoro” muy bien guardado por los vidrieros de la época. Hasta el siglo XVII no aparecieron los primeros tratados donde el conocimiento de las técnicas antiguas de coloración de vidrieras se volvió una necesidad para los tiempos de restauración que sucedieron al resplandor del gótico. De acuerdo con esto, se ha realizado una selección de las distintas recetas encontradas sobre el Amarillo de plata en los diversos tratados comentados, y se han recogido dos textos en los que nos hemos basado para la elaboración de esta coloración.

El primero de ellos corresponde a un capítulo sobre *“Del modo que en vidrios blancos ó azules claros, y no en otros se da color amarillo ó dorado”* que corresponde al tratado del vidriero de Valamaqueda de Juan Danis y Francisco Herranz (1676)⁹⁹

El Tratado de la Fábrica del Vidrio, de Juan Danis, y el modo de hacer vidrieras de Francisco Herranz.

“Una libra de azufre en pan legítimo que no esté adulterado y una onza de plata batida la más fina, y acendrada que se halle, cortada muy menudo, y si fuere posible ha de esta más delgada que el oropel acendrado, estas dos materias se echa e un crisol compartiendo igualmente en lechos, uno de azufre, otro de dicha plata, otro de azufre, otro de plata, y así se componen dichos materiales, cubrese el crisol dejándole algún respiradero, y se pone al fuego el tiempo necesario hasta que se derrite, y une y queda una materia semejante al azabache pero casi con la dureza del hierro, esto se muele y prepara con agua como las sombras, y demás tintes...”

De igual manera, el segundo texto recoge una fórmula proveniente de Francia (1770) con los mismos componentes de reacción:

Tratado de Peinture sur Verre por Le Vieil¹⁰⁰

*“Se toma plata de la más fina, se reduce en láminas muy delgadas; se estratifican estas láminas en un crisol con azufre en polvo, del mismo modo con nitrato potásico, comenzando y finalizando por los polvos. Se muele este crisol cubierto en el horno para calcinar la materia; cuando el azufre esté consumido, arrojar la materia en una terrina llena de agua; dejadla secar; molerla en un mortero de mármol, hasta que esté en estado de ser bien molida sobre guijarro, que se hará durante 6 horas. Templar la materia, moliendola en el mismo agua en la cual la habeis apagado.
La plata bien molida, se añade 9 veces su peso de ocre rojo. Molerlo todo junto durante una hora; el color amarillo estará hecho y en estado de servirse de él para pintar.”*

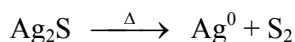
Actualmente, se sabe que esta coloración superficial consta de un compuesto de plata y un medio transportador como pueden ser las arcillas u ocre que, además, adsorben los iones alcalinos extraídos del vidrio durante el proceso de intercambio iónico el cual se produce durante el tratamiento térmico a una temperatura próxima al punto de reblandecimiento del vidrio.

Esta reacción se forma por contacto de los iones de plata con la superficie del vidrio. Las piezas de vidrio se pintan con dicha mezcla mediante un pincel. Seguidamente se introduce en un horno de mufla y se realiza un tratamiento térmico a una temperatura próxima de la temperatura de reblandecimiento del vidrio que no suele exceder los 600 °C. Este proceso depende de cuatro variables: la composición de la mezcla, la composición del vidrio, la temperatura y el tiempo de cocción en el que se produce el intercambio iónico.

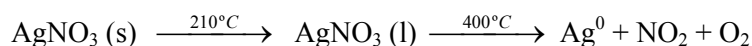
I.4.1. SALES DE PLATA

En ambos textos se hace alusión a la plata y al azufre, reacción que con calor da lugar a la sal de color negro sulfuro de plata y con apariencia, tal como comenta Juan Danis en su tratado, “semejante al azabache”. Esta sal es la menos soluble en agua de todos los compuestos

de plata ($K_s = 1.6 \cdot 10^{-49}$)¹⁰¹ y descompone a plata metálica a temperaturas alrededor de los 300 °C según la siguiente reacción:



El azufre era uno de los componentes más utilizados en la alquimia. Se consideraba una piedra con propiedades divinas ya que sobresalía de la tierra, era inflamable y producía humo, por ello fue muy empleado por los artesanos de la época. Sin embargo, debido a la baja solubilidad del sulfuro de plata, posteriormente se ha utilizado el nitrato de plata, con un pK de solubilidad muy alto en agua ($K_s = 2.5 \cdot 10^{-4}$) que facilita la preparación de las barbotinas. Cuando el nitrato de plata se calienta, normalmente a 210 °C se produce un cambio a estado líquido y a 400 °C se descompone a plata metálica:



Pero no sólo se utilizó esta sal, anterior al uso del nitrato de plata como compuesto preferido para realizar el intercambio iónico se realizaron estudios con carbonato, sulfato y cloruro de plata³⁷.

1.4.2. LAS ARCILLAS

Las recetas medievales hacen referencia a la adición de arcillas u ocre al polvo de plata. Las funciones que debían cumplir posiblemente eran varias. Las más conocidas según Lafond⁹ eran como vehículo transportador del agente colorante para obtener una pasta manejable, ya que la cantidad de plata era muy pequeña y la de modificar la coloración final diluyendo con proporciones de arcilla/plata mayores. En la antigüedad también eran utilizados como espesantes naturales. Por todo esto, parece un componente importante en la formulación de la pasta y, por ello, a continuación se realizará un breve resumen de la estructura, clasificación y propiedades de las arcillas dado que un estudio fundamental de esta Tesis estará dirigido a la influencia del tipo de arcilla en la coloración Amarillo de Plata.

Hasta el momento, el término arcilla no ha sido definido de manera precisa, ya que ha sido utilizada tanto por químicos, agricultores, ceramistas o artesanos, generalmente con un concepto distinto. Sin embargo, debido a la ambigüedad en el uso del término se observó la necesidad de crear comités para obtener una definición más precisa. Por ejemplo, la *American Ceramic Society* especifica que “una arcilla es un material originario en la naturaleza y compuesto principalmente por minerales de grano fino, que debidamente molida y pulverizada, comienza a ser plástica cuando se humedece, y se endurece cuando se seca o se lleva al fuego”. En esta definición se enfatiza el carácter mineral y no se define un tamaño de partícula concreto.

Es verdad que no existe un acuerdo generalizado sobre dónde está el tamaño límite, así para un especialista en suelos establecerá un límite por debajo a 2 μm , mientras que para un químico de coloides estará por debajo de 1 μm . Una propiedad típica de las arcillas es su plasticidad y su endurecimiento por secado o cocción, ya que las arcillas normalmente contienen filosilicatos y, también, pueden contener otros materiales que imparten dichas propiedades. Como veremos, las propiedades de las arcillas son consecuencia directa de sus características estructurales y, debido a esto, es importante conocer su estructura para comprender sus propiedades¹⁰².

1.4.2.I. Estructura y clasificación

Los minerales arcillosos están constituidos de dos unidades estructurales básicas que definen la red cristalina: el tetraedro y el octaedro (Fig. I.22). Los tetraedros están formados de un átomo de silicio en el centro y cuatro átomos de oxígeno en sus vértices, que se unen compartiendo los tres oxígenos de la base del tetraedro (oxígenos basales). De esta manera, forman una capa continua bidimensional denominada capa tetraédrica. Los octaedros están definidos por seis iones hidroxilo rodeando a un átomo de aluminio o magnesio principalmente. En menor proporción también pueden alojar Fe^{3+} o Fe^{2+} . A su vez, estos octaedros se unen compartiendo algunas de sus aristas para formar una capa continua octaédrica.

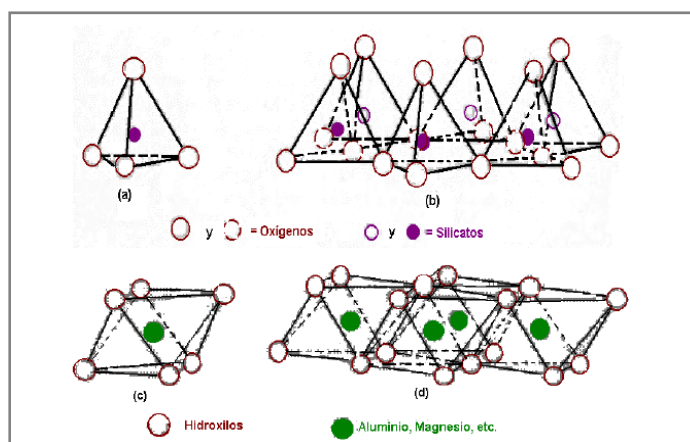


Fig. I.22 Capa tetraédrica y octaédrica.

Las arcillas son filosilicatos y como tales, su estructura está basada en el apilamiento de capas de coordinación tetraédrica con capas de coordinación octaédrica. La forma en que las capas tetraédrica y octaédrica se unen para formar una lámina clasifica a las arcillas en varios grupos. La capa tetraédrica se une a la capa octaédrica a través de sus oxígenos apicales, junto con grupos hidroxilos.

En un grupo de arcillas la capa tetraédrica está unida a una octaédrica originando una lámina 1:1 (T:O), es decir, de dos capas. En otros casos, la capa octaédrica está “cubierta” superior e inferiormente por dos capas tetraédricas originando láminas 2:1 (T:O:T) de tres capas

(Fig. I.23). Las láminas están unidas entre sí por fuerzas de van der Waals o por enlaces de hidrógeno.

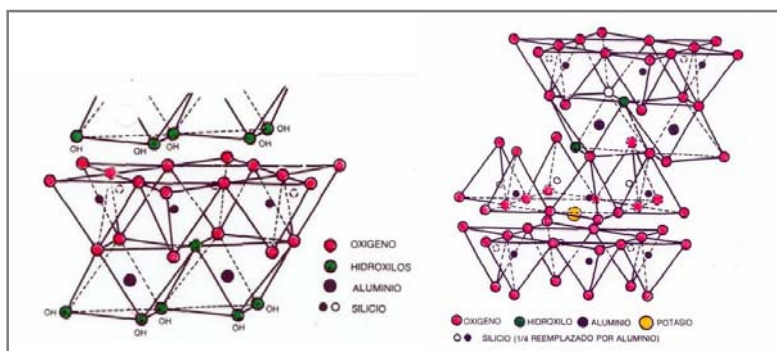


Fig. I.23 Lámina tipo 1:1 (T:O) de arcillas tipo caolinita y 1:2 (T:O:T) dioctaédricas de arcillas tipo esmectita.

Algunos filosilicatos presentan láminas que no son eléctricamente neutras debido a sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga (sustituciones isomórficas) o bien por la presencia de defectos en la red cristalina. El exceso de carga generado se compensa mediante la presencia de cationes en el espacio interlaminaar. Estos cationes interlaminaares pueden ser aislados e individuales (micas) o pueden estar hidratados (esmectitas, cloritas hinchables, vermiculitas). Los cationes interlaminaares más frecuentes son: Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺. Un caso especial es el grupo de las cloritas, en el cual el espacio interlaminaar es ocupado por una capa octaédrica completa. A este grupo se le denomina T-O-T-O o 2:1:1.

También son arcillas la sepiolita y la palygorskita, a pesar de presentar diferencias estructurales con el resto de los filosilicatos. Estructuralmente, estos minerales están formados por láminas discontinuas T-O-T. A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminaares, éstos son fibrosos.

La Tabla I.3 es un esquema de la clasificación de los grupos de minerales de la arcilla existentes en función del carácter dioctaédrico o trioctaédrico y de su estructura laminaar.

Tabla I.3 Clasificación de los minerales de arcillas.

	DIOCTAEDRICOS		TRIOCTAEDRICOS		CARGA
BILAMINARES T:O 1:1	CANDITAS	Caolinita	SERPENTINA	Antigorita	X = 0
		Nacrita		Crisotilo	
		Dickita		Lizardita	
		Holloisita		Bertierina	
TRILAMINARES T:O:T 2:1	Pirofilita		Talco		X = 0
	ESMECTITAS	Montmorillonita	ESMECTITAS	Hectorita	X = 0.2-0.6
		Beidelita		Saponita	
		Nontronita			
	Ilitas				X = 0.9
	Vermiculitas				X = 0.2-0.9
	MICAS	Moscovita	MICAS	Biotita	X = 1
		Paragonita		Flogopita	
		Lepidolita			
T-O-T-O 2:1:1	CLORITAS				
FIBROSOS	Palygorskita		Sepiolita		

En esta tesis, se han utilizado las arcillas tipo caolinita, esmectitas o bentonitas, atapulgita y sepiolitas, de estructura muy diferente, ya que las dos primeras son laminares y las dos últimas fibrosas.

1.4.2.II. Composición de arcillas

Las arcillas tienen su génesis a partir de rocas aluminosas, constituidas principalmente por feldespatos y distintas clases de mica. Son generalmente silicatos de aluminio hidratado con magnesio. Constituyen minerales de composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (0.3-8) \text{SiO}_2 \cdot (0.5-19)\text{H}_2\text{O}$, que incluyen las caolinitas, momtmorillonitas, micas, cloritas, serpentinas y otros minerales de estructura similar. Además, vienen acompañados de algunas impurezas como la sílice en forma de cuarzo o bien asociada a la alúmina como otro mineral de arcilla, algunos metales u óxidos alcalinos que también pueden estar como sales solubles (K_2SO_4 , NaCl , etc) y otra impureza muy común en las arcillas es el hierro. El hierro puede encontrarse como óxido, carbonato, hidróxido, etc. Su presencia afecta principalmente al color. En la mayoría de los casos la presencia de hierro proporciona distintas tonalidades de rojos, marrones y amarillos dependiendo de proporción existente en ellas. Su origen está relacionado con la alteración de minerales primarios ricos en hierro (biotitas, anfíboles, olivino, etc). Las principales especies minerales con hierro (III) en óxidos que aparecen en arcillas y en suelos se muestran en la Tabla I.4.

Tabla I.4 Tipos de óxidos e oxihidróxidos naturales de Fe^{3+} .

Mineral	Aparición	Composición
Magnetita	Común	Fe_3O_4
Hematita	Muy común	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Maghemita	Común	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Goetita	Muy común	$\alpha\text{-FeOOH}$
Lepidocrocita	Común	$\gamma\text{-FeOOH}$
Ferrhydrita	Común	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Los minerales más abundantes presentes en arcillas son la *goetita* y la *hematita*, denominados más coloquialmente como *limonita* y *almagre*, respectivamente. Cuando las arcillas presentan proporciones altas de óxido de hierro en su composición se denominan ocre. Presentan una amplia gama de color, rojos, amarillos y violetas, dependiendo de las trazas que contenga.

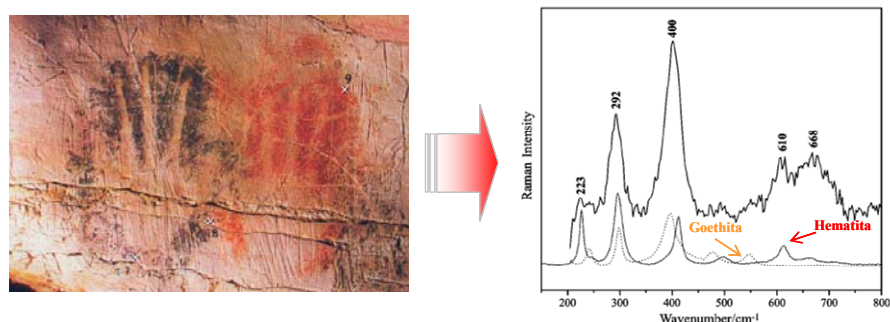


Fig. I.24 Dibujo del negativos de manos en rojo y negro atribuidas a la fase tardía del arte Paleolítico procedente de un cueva en Roucadour ((Thémines, Quercy, Lot, France). Espectro Raman de una muestra estándar de hematita y goethita junto con una muestra de la capa de pintura roja del negativo de la mano del dibujo¹⁰³.

En los tiempos prehistóricos ya se utilizaban estos óxidos como pigmentos naturales aplicados a murales¹⁰³. La Fig. I.24 muestra un ejemplo de las investigaciones¹⁰⁴ más recientes de un dibujo prehistórico encontrado en Roucadour (Francia) sobre la identificación de estos compuestos mediante espectroscopía Raman. El arte prehistórico estaba limitado al uso de compuestos de hierro para conseguir tonos amarillos y rojos, y al carbón o compuestos de manganeso para las tonalidades negras. En la Fig. I.24 se muestra un espectro Raman de una capa de pintura del dibujo de la mano roja, donde se observa que el pigmento utilizado es una mezcla de hematita y goethita. Desde un punto de vista geológico, Ospitali¹⁰² denomina esta mezcla como tierra roja u ocre, explicando que se ha formado a partir de una roca natural creada a su vez mediante condiciones climáticas extremas (oxidaciones, filtraciones) y que en contacto con la superficie ha podido contaminarse con arcillas o arenas. Es decir, que el término ocre es un nombre genérico referido generalmente a sustancias con tonalidades amarillas hasta púrpuras, donde el cromóforo es un óxido de hierro.

Más tarde, en la Edad Media, también se han encontrado cerámicas decoradas sofisticadamente mediante estos ocres¹⁰⁵ o aplicadas como un lustre metálico²⁵, además de encontrarla como parte de la composición del amarillo de plata para la coloración de las vidrieras medievales.

1.4.2.III. Propiedades Físico-químicas

Las arcillas presentan unas características físico-químicas muy peculiares. Éstas son debidas principalmente a la combinación de tres factores: el pequeño tamaño de partícula, su elevada superficie específica y su carga eléctrica.

Algunas de las generalidades acerca de sus propiedades son¹⁰⁶:

- Elevada superficie específica y alta reactividad físico-química con el medio, lo que implica la existencia de fenómenos como la adsorción de cationes.

- ▶ Las esmectitas presentan una alta capacidad de intercambio iónico ya que pueden cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de los cristales en espacios interlaminares o interiores de las estructuras por otros existentes en las disoluciones acuosas envolventes. La densidad de la carga eléctrica en superficie es el parámetro determinante en el comportamiento eléctrico de la partícula total con el entorno catiónico que le rodea.
- ▶ Las esmectitas, sepiolitas o paligorskitas son capaces de absorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar. En el caso de la absorción del agua provoca un hinchamiento que tiene como consecuencia la separación de las capas interlaminares.
- ▶ Debido a su morfología laminar las arcillas son altamente plásticas. Esta plasticidad puede ser cuantificada por la determinación de los límites de Attenberg como se verá en el capítulo II sobre las técnicas experimentales.
- ▶ Las arcillas suelen ser tixotrópicas, es decir, cuando se manipulan se comportan como un líquido pero al dejarlas en reposo recuperan la cohesión y se comportan como un sólido.

I.4.3. LIGANTES LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

El principal objetivo para el uso de ligantes en la barbotina de plata, es conseguir un comportamiento reológico óptimo para poder trabajar mediante pincel (en la antigüedad) o dip-coating (actualmente). El parámetro reológico que se ha utilizado para definir este comportamiento es la viscosidad, de esta manera, se simplifica un estudio ya de por sí complicado. Por este motivo, se necesitan barbotinas suficientemente fluidas, con viscosidades bajas, y se ha realizado el estudio de la influencia de los ligantes líquidos y sólidos de las barbotinas.

Para el caso concreto de esta tesis la función principal de estos ligantes es la de unir las partículas del pigmento, el nitrato de plata, y adherirlas a la superficie. Gracias a los tratados recogidos a lo largo de los siglos se sabe que los ligantes más usados dependían del artesano. Así, por ejemplo, Antonio Pisa¹⁰⁷ mencionaba la tempera de clara de huevo para diluir y aglomerar todos los componente, mientras que Le Vieil⁹⁹ citaba el espíritu del vino o incluso la orina servía para tales fines. Lafond⁹ menciona otros como la goma arábica mezclada con agua y otros aditivos para mejorar la pasta como el almidón. Seguidamente se comentarán algunos de ellos.

1.4.3.I. Goma Arábica

La goma arábica se produce de forma natural por los árboles subsaharianos, *Acacia senegal* (Fig. I.25) y *seyal*, para cerrar sus heridas y evitar que entren gérmenes. Su extracción se realiza a partir de un proceso de cicatrización denominado gomosis. Es un polisacárido de origen natural con un elevado peso molecular (350 000 kDa) y constituido por una larga cadena de polisacárido (95 %) y una pequeña fracción de proteína (1-2 %). El polisacárido mayoritario de esta compleja mezcla es el polisacárido arabinogalactano, de cadena ramificada, muy soluble en agua, poco viscosa y muy estable a diferentes concentraciones, pH y temperaturas¹⁰⁸.



Fig. I.25 Ilustración de la Acacia Senegal, planta productora de goma arábica.

Se trata de una sustancia de color amarillento a pardo, inflamable aunque con un elevado punto de inflamación ($> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) y buena solubilidad en agua (aprox. 500 g/l).

Los egipcios lo utilizaban en la momificación y en la elaboración de algunos cosméticos, los medievales en lo incluían en la composición para colorear los vidrios y hoy en día se utiliza en alimentación y en algunos medicamentos.

1.4.3.II. Espíritu del vino

El denominado “Espíritu del vino” no es más que el alcohol etílico ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$) obtenido a partir de la primera destilación del vino y cuyo peso molecular es 46 g.mol^{-1} . Los alquimistas estudiaron extensivamente los procesos de destilación de las distintas materias. El espíritu es lo que denominaban los alquimistas el cuerpo etéreo, la *Quinta Essentia* del vino. Otro nombres eran utilizados como el Azufre Celeste, el agua de vida o aguardiente. Esta *Quinta Essentia* aportaba al vino la incorruptibilidad y el sello de los cuatro elementos¹⁰⁹.

El etanol es un líquido incoloro, inflamable, con punto de ebullición a 78.1°C , miscible en agua en todas las proporciones y también en la mayoría de los disolventes orgánicos. Se utiliza en numerosas síntesis, para la preparación de ésteres, éteres, cloroformo, etc., como disolvente de resinas, pinturas, gomas, etc., en perfumería y como combustible.

1.4.3.III. Clara de Huevo

La clara del huevo contiene un 88 % de agua en su composición, asociada a un 11 % de proteínas y un 1 % son trazas de minerales, materiales grasos y vitaminas. La principal proteína de la clara del huevo es la ovoalbúmina (55 %), pero está constituida también por la ovotransferrina (conalbúmina)(13%), el ovomucoide (11%), la lisozima (3,5%), la ovomucina (3,0%), las ovoglobulinas (2%), la ovoflavoproteína (0,8%), la ovostatina (ovomacroglobulina) (0,5%), la cystatina (0,05%), y la avidina (0,05%)¹¹⁰. Esta es una proteína globular (Fig. I.26), de la superfamilia de las serpinas, bastante grande y compleja que transporta en su interior una variedad de ligandos, grupos funcionales, coenzimas, etc. Su peso molecular es alrededor de 44.5 mol.g⁻¹.

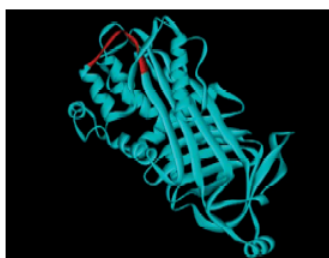


Fig. I.26 Simulación de una ovoalbúmina.

Tiene propiedades anfóteras y una limitada estabilidad conformacional. Al agitar la clara se desnaturaliza fácilmente pero sin embargo, es resistente frente a tratamiento térmico¹¹¹.

1.4.3.IV. Almidón

El almidón es el más importante polisacárido de reserva de la mayoría de los vegetales. En el antiguo Egipto ya era utilizado para dar resistencia a los papiros¹¹². El almidón se localiza en raíces, semillas y tubérculos, las patatas, por ejemplo, contienen hasta un 15 % mientras que los cereales llegan hasta un 70 %. El almidón se encuentra formando gránulos de tamaños comprendidos entre 2-100 µm. Los gránulos de la patata son los más grandes.

Está constituido por dos polímeros distintos, la amilosa y la amilopectina. Desde un punto de vista general, el almidón tiene una estructura cristalina, de la que es responsable la amilopectina ya que entre sus ramificaciones se forman enlaces de hidrógeno dando lugar a una estructura muy estable. Como se observa en la Fig. I.27, ambos polisacáridos están formados por unidades de glucosa. En el caso de la amilasa, están unidas entre ellas por enlaces α 1-4 dando lugar a una estructura lineal de cadena larga con 200-2500 unidades, adoptando una configuración tridimensional helicoidal, y de pesos moleculares de un millón. Además, es considerada como la parte soluble de la molécula. Los almidones suelen tener entre un 25-30 % de amilasa. Mientras que la amilopectina presenta una estructura ramificada ya que se une por enlaces α 1-6, y de la misma manera es considerada la parte insoluble¹¹³. Su peso molecular es

muy elevado, puede llegar a formar 200 millones de unidades. La amilopectina constituye el 75 % de los almidones más comunes.

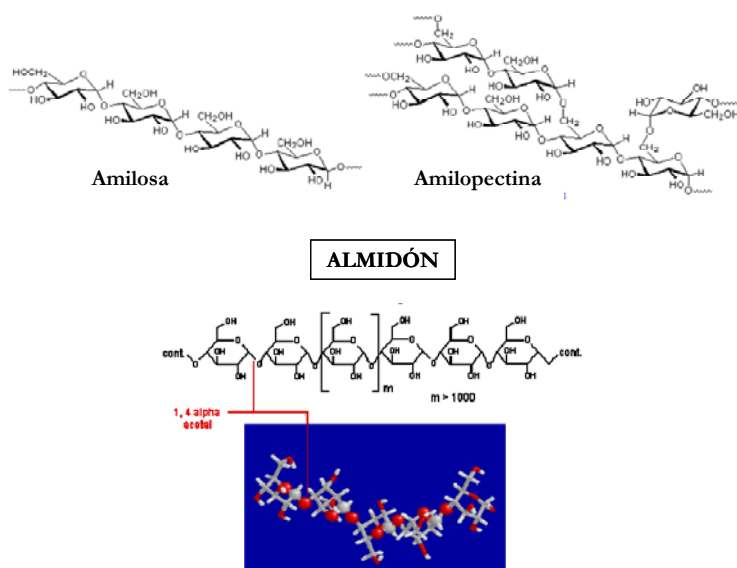


Fig. 1.27 Representación del polisacárido almidón, constituido por amilasa (enlaces α 1-4) y amilopectina (enlaces α 1-6).

Además de como uso alimentario, si se cambian sus propiedades funcionales mediante procesos de transformación tiene múltiples funciones de las que cabe destacar adhesivo, ligante, estabilizante de espumas, gelificante o aglutinante entre otros.

Las transformaciones que más nos interesan en este trabajo son los procesos de gelanización que se producen cuando los granos de almidón se hidratan y se calientan. Inicialmente, por absorción del agua los granos se hinchan, la amilasa se solubiliza en agua y se rompe la estructura cristalina de amilopectina, formándose una pasta de elevada viscosidad. Con el aumento de la temperatura, los granos se fragmentan y disminuye drásticamente la viscosidad, para formar un gel (gelatinización) en el que se producen la unión de enlaces de hidrógeno entre la amilosa y la amilopectina. La resistencia de este gel depende del origen del almidón o la presencia de solutos dentro del almidón¹¹⁴. Cuando la temperatura disminuye, se produce una reorganización de las moléculas y expulsando todo el agua retenida fuera de la red (retrogradación).

El almidón de patata es el que se ha elegido para este estudio y suele dar lugar a dispersiones muy viscosas pero no producen geles resistentes.

I.4.4. VIDRIOS

La composición química de los vidrios que integran las vidrieras medievales nos informan sobre todo tipo de parámetros de interés como el tipo de vidrio, la época, el lugar de fabricación, el mecanismos de deterioro, la naturaleza de los depósitos, etc. Gracias a la aportación de estudios realizados¹¹⁵ conocemos los componentes fundamentales del vidrio a lo largo de las distintas épocas.

Una de las principales características de los vidrios medievales es su bajo contenido en sílice con respecto a los actuales. Los porcentajes analizados oscilan entre un 50-60 % e incluso en algunos casos un 40 %. Esta es una de las principales causas del deterioro de las vidrieras. La sílice como formador de red va influir en las propiedades físico químicas del vidrio, si disminuir el contenido trae como consecuencia una disminución en la estabilidad del mismo.

Los vidrios medievales se caracterizan por tener elevados contenidos de óxido potasio. Este factor también influye en la resistencia del vidrio. Por regla general, los vidrios sódico-cálcicos son menos atacables que los vidrios potásico-cálcicos. En los orígenes de la fabricación del vidrio el álcali más empleado fue el sodio. En la alta Edad Media los talleres recurrieron a las cenizas de plantas y madera como fuente de carbonato potásico ya que su ubicación no estaba próxima del comercio de las materias primas sódicas. En el libro del monje Teófilo¹¹⁶ se establece que debían mezclarse dos partes de cenizas de madera de haya con una de arena purificada. Por este motivo, en los siglos XIII-XIV predomina la producción de vidrios de potasio hasta un contenido del 20-30 %. A partir del siglo XV existe una mejora en cuanto a resistencia y durabilidad de los vidrios ya que aumenta el contenido en sílice y disminuye el álcali, pero hasta el siglo XIV no se reanuda la fabricación de vidrios sódicos, que se mantendrá de una forma regular en lo sucesivo.

Otros componentes que aparecen en las vidrieras son el óxido cálcico (25-30 %) que junto al óxido de titanio y de aluminio podrían proceder de las arcillas que constituían los crisoles. El óxido de magnesio (6-10 %) que era aportado por las cenizas de la madera. El óxido de plomo (5-15 %) que realizaba una doble función como formador de red y disminuir el punto de fusión de la mezcla vitrificable. Además, cuando es atacado por los agentes atmosféricos forma una capa de sulfuro de plomo que la protegía de otro tipo de ataques, así, estos vidrios han llegado a estos días con un excelente estado de conservación. El pentóxido de fósforo (0.1-5 %) se encontraba en pocas cantidades, quizás como impureza de las cenizas, no se sabe con seguridad¹¹⁷.

En la Tabla I.5 puede apreciarse estos cambios en la composición a lo largo de los siglos.

Tabla I.5 Composición química de vidrios antiguos y actual¹¹⁸⁻¹²¹.

COMPONENTES	SIGLO				
	XIII	XIV	XV	XVI	XXI
SiO ₂	48-49	41-56	53-56	55-62	71
K ₂ O	14-18	15-18	10-17	10-12	0.54
CaO	20-28	21-24	14-20	12-18	9
MgO	6	5-6	4-6	4-5	4
Al ₂ O ₃	2	1-2	1-2	1-4	1
P ₂ O ₅	0.50	1-6	0-2	1-3	0.02
PbO	0.08	0-5	0-10	0.01	-
Na ₂ O	0.10	0.06	0.07	0-3	16
Fe ₂ O ₃	0.51	0.20	0.40	0.55	0.01
MnO	0.68	0.30	0.50	1.50	-
CuO	-	0.01	0.80	0.03	-
CoO	-	-	0.10	0.08	-
TiO ₂	0.18	-	-	0.20	-
SrO	0.09	0.08	0.05	-	-
BaO	0.34	0.34	0.15	-	-
Sb ₂ O ₃	-	-	-	-	0.21

De acuerdo con todo lo dicho anteriormente y lo observado en la Tabla x vemos que en la actualidad para realizar vidrios más resistentes se ha aumentado el contenido de sílice y de óxido de sodio y se ha bajado el contenido en óxido potasio. Además, para obtener vidrios totalmente transparentes e incoloros se le añade óxido de antimonio para que reduzca gran parte de los óxidos de hierro que lleva inherente la sílice como impureza.

I.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN EN VIDRIOS MEDIEVALES

Hoy en día, la espectroscopía Raman es ampliamente utilizada para el análisis de los materiales que constituyen piezas de arte antiguas (porcelanas, esmaltes y vidriados antiguos, vidrios medievales). Éste es un método no destructivo y que además, se puede utilizar “*in situ*”¹²²⁻¹²⁴ (Ver Anexo II). La información que se obtiene no es sobre la composición elemental del material, sino sobre la distribución de los enlaces químicos, y por lo tanto, de su nano o microestructura. Generalmente, las piezas antiguas suelen llevar inherentes los procesos de producción y fases posteriores de trabajo. Por este motivo, gracias a esta técnica se ha podido aclarar y datar el origen de objetos muy antiguos encontrados en diferentes lugares^{125, 126}.

Dentro del arte y la tecnología del vidrio, vidriados y esmaltes, la ciencia ha intentado controlar la estructura tridimensional Si-O remplazando estos enlaces covalentes por enlaces iónicos, haciendo decrecer el número de enlaces Si-O y disminuir la conexión de la red de silicio. Como consecuencia, una gran variedad de propiedades química-físicas se ven afectadas como una disminución en la temperatura de fusión, que influye al mismo tiempo en la densidad, expansión térmica o la resistencia a la corrosión, entre otras.

Las estructuras unidas con enlaces covalentes tienen unos órdenes de magnitud de respuesta Raman más grandes que las estructuras unidas por enlaces iónicos. De este modo, en una primera aproximación, el espectro Raman de los silicatos consiste únicamente en la

respuesta de enlaces covalentes SiO_4 de la estructura. El tetraedro de SiO_4 es una entidad química y vibracional, la cual, presenta distintas distribuciones tetraédricas que son características a la respuesta Raman. Los diferentes tipos de entidades SiO_4 unidas en un vidrio se describen a continuación (Fig. I.28):

- 1.- Tetraedros SiO_4 aislados o unidades estructurales Q_0 .
- 2.- Tetraedros unidos a un oxígeno o Q_1 o Si_2O_7 .
- 3.- Tetraedros unidos compartiendo dos oxígenos formando ciclos unidades Q_2 o Si_3O_9 .
- 4.- Tetraedros unidos compartiendo tres oxígenos formando cadenas o láminas se refieren a Q_3 .
- 5.- Q_4 son como SiO_2 puro.

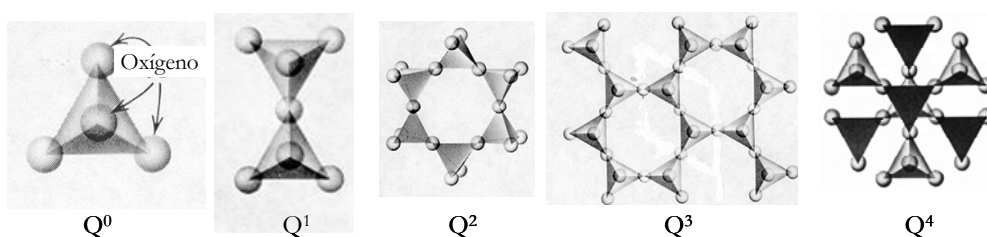


Fig. I.28 Representación de las unidades estructurales Q observadas en el vidrio por espectroscopía Raman.

Como se ha comentado en el apartado I.4.4., la composición de los vidrios medievales encontrados suelen ser ricos en sodio^{127, 128} o potasio¹²⁹. La incorporación de estos cationes modificadores en la estructura provoca la ruptura de los enlaces Si-O que conduce a la formación de oxígenos no puente (NBO). La Fig. I.29 muestra un espectro Raman típico de un vidrio de silicato.

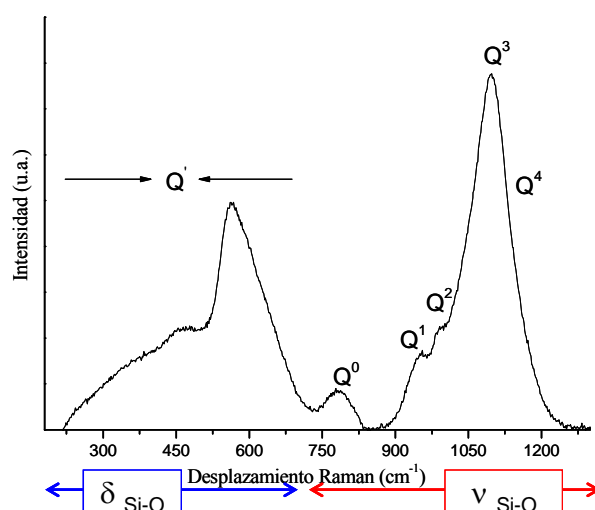


Fig. I.29 Espectro Raman de un ejemplo típico de un vidrio de silicato.

En el espectro de un vidrio se observan dos zonas claramente diferenciadas, entre 300-700 cm^{-1} y 900-1300 cm^{-1} . La zona alta frecuencia se asigna a los componentes espectrales anteriormente comentados, Q^n ($n = n^\circ$ oxígenos puente unidos al átomos de Si), y que están asociados con las vibraciones de tensión Si-O-Si ($\nu_{\text{Si-O}}$)^{130,131}. Además, esta zona es característica de vidrios con altos contenidos en álcalis, por ello, nos informa del contenido de NBO en la estructura y nos indica el grado de despolimerización vítrea, mientras que la zona de menor longitud de onda nos indica el grado de polimerización¹²⁵⁻¹³³. Por otro lado, la zona de más baja longitud de onda del espectro Raman está asociada a las vibraciones de deformación Si-O-Si ($\delta_{\text{Si-O}}$). De acuerdo con distintos trabajos^{129,130}, la asignación de estas bandas corresponde a las unidades Q^n , mientras que otros estudios¹³⁴ asocian estas bandas a defectos estructurales, anillos aislados de 3 y 4 miembros, largas cadenas lineales (lineal polimerización) y polimerización tridimensional. En este trabajo, se ha utilizado la primera asignación ya que es la más empleada para la caracterización de vidrios medievales¹²³⁻¹³⁹. En la Tabla I.6 se presentan las bandas asignadas de acuerdo con la notación Q y Q' para un vidrio de silicato.

Tabla I.6 Asignación de bandas Raman de un típico ejemplo de vidrio silicato.

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
1168	ν Si-O Q^4
1096	ν Si-O Q^3
1035-1040	ν Si-O Q^2
937-934	ν Si-O Q^1
800	ν Si-O Q^0
610	δ Si-O-Si $Q^{0'}$
550	δ Si-O-Si $Q^{1'}$ & $Q^{2'}$
477-465	δ Si-O-Si $Q^{3'}$
390	δ Si-O-Si $Q^{4'}$

Colomban¹²³⁻¹⁴⁰ ha demostrado, en diversos trabajos, la clara relación existente entre el índice de polimerización y el cociente de áreas comprendidas entre 300-700 cm^{-1} y 900-1300 cm^{-1} del espectro Raman, es decir (A_{500}/A_{1000}). La polimerización en el vidrio depende de la composición y la temperatura de fusión del fundido. El espectro Raman refleja estos dos factores de la siguiente manera. La intensidad de las bandas de 500 y 1000 cm^{-1} depende de los componentes y estructuras existentes en el vidrio. Un claro ejemplo, es el estudio de Colomban de distintos vidrios antiguos de composición variada¹²³. La conexión de las unidades poliméricas SiO_4 se ha estudiado mediante la intensidad de dichas bandas. En vidrios con altos contenidos de sílice, se ha observado la elevada intensidad de la banda en torno a 500 cm^{-1} . Esto significa que la estructura vítrea se encuentra altamente unida y polimerizada. Sin embargo, vidrios pobres en sílice corresponden a un espectro Raman con una intensidad de banda elevada en torno a 1000 cm^{-1} , característica de estructuras aisladas y pobremente unidas, es decir, despolimerizadas. Para obtener un punto de vista más cuantitativo de estos procesos, Colomban

ha propuesto la relación de áreas de las zonas de vibración de tensión y deformación, para obtener el índice de polimerización de la estructura vítrea.

En este estudio, se ha utilizado la misma aproximación de Colomban para determinar el grado de polimerización de la red vítrea después del intercambio iónico producido.

I.6. APLICACIONES TECNOLÓGICAS NATURALES DEL AMARILLO DE PLATA

I.6.1. VIDRIO BACTERICIDA

Una extensa bibliografía acerca de la deterioración y conservación de las vidrieras ha sido aportada por Heaton¹⁴¹, en donde expone los diversos factores físicos, químicos y biológicos sobre la alteración del vidrio con el paso del tiempo.

Los deterioros observados más comunes en las vidrieras suelen ser pequeños hoyos (“*pitting*”) en la superficie, que crecen hasta formar cráteres, o bien, la formación de una costra superficial sobre todo el vidrio que hace que se torne opaco. Esta corrosión es producida por las condiciones atmosféricas en la cara externa del ventanal, donde la reacción más habitual es la formación de yeso: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ debido a la interacción de los modificadores del vidrio con anhídrido sulfúrico (SO_3 del ambiente que reacciona con H_2O para formar SO_4H_2). Más tarde, se observó que había microorganismos (hongos, líquenes, algas) que crecen en condiciones favorables de humedad y temperatura aprovechando algunos elementos del vidrio como nutrientes, que van extrayendo selectivamente y que conduce, como consecuencia, a un empobrecimiento gradual en algunos elementos del vidrio^{142, 143}.

Un gran número de trabajos^{121,144,145} confirman que los huecos superficiales observados (“*pitting*”) producidos tanto en la cara externa como interna de las vidrieras podrían haber sido causados por microorganismos (ver Fig. I.30).

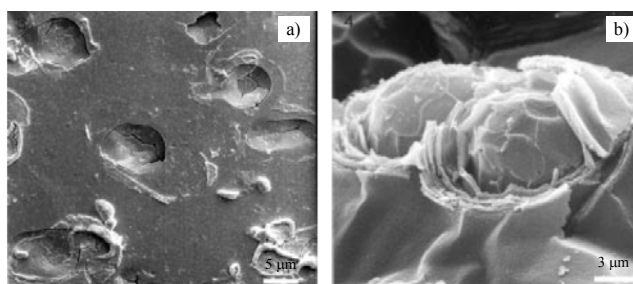


Fig. I.30 a) Micrografía SEM de un “biopitting” causado por la bacteria *Aureobasidium*, sp. b) Comparación con un vidrio medieval de la Catedral de Colonia (Alemania)¹⁴⁵.

En apartados anteriores se ha mencionado que los vidrios pintados con plata eran colocados hacia la zona externa de la intemperie. El poco deterioro observado en estos vidrios, cuya superficie ha sido modificada por la incorporación de iones plata, nos hace pensar que este

compuesto pueda comportarse como un agente bactericida. Kauffmann¹⁴⁶ planteó esta misma teoría para los vidrios púrpura con cobre, donde era ya conocida la capacidad inhibitoria de este metal frente a los microorganismos. No obstante, desde la antigüedad la plata ha sido utilizada como agente antibactericida. El estudio de la acción antibactericida y antiviral de la plata metálica en forma de nanopartículas¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ (AgNP) iones de plata¹⁵⁰⁻¹⁵⁵ y sus compuestos ha sido ampliamente investigado. Todos estos compuestos han recibido una gran atención debido a que la cantidad requerida de plata es mínima, y su toxicidad para las células humanas es baja, además presenta características biocidas con una alta estabilidad térmica y poca volatilidad¹⁵⁶. A partir del siglo XIX se ha utilizado en forma coloidal en pomadas para aplicarlo sobre heridas con el objeto de matar las bacterias¹⁵⁷ y evitar su infección. Un ejemplo fue la crema de sulfadiazina de plata (AgSD) para el tratamiento de quemaduras¹⁵⁸ (1960). Recientemente, se han llevado a cabo estudios¹⁵⁹⁻¹⁶¹ en el campo de los biomateriales con plata aplicado a implantes. Los materiales más estudiados son los materiales de geles de sílice y calcio-sílice, ya que presenta una alta durabilidad química y una buena bioactividad y biocompatibilidad *in vitro* debido a la similitud en cuanto a su estructura y constitución a los huesos del cuerpo humano.

Por lo tanto, la plata exhibe un amplio espectro de actividad bactericida frente a bacterias, hongos y virus^{162,163}. Se ha demostrado¹⁰⁹⁻¹⁶⁵ que la plata como estado de nanopartículas posee propiedades antimicrobiológicas y, aunque el mecanismo de acción no está resuelto todavía, se cree que puede interaccionar con los constituyentes de la membrana de la bacteria causándola cambios estructurales y daños, provocando la muerte de la misma. El tamaño y la forma de AgNP influyen en su actividad bactericida. Existen estudios¹⁶⁶ que demuestran que tamaños menores de 15 nm son eficientes. Por otro lado, Morones muestra que las AgNP pueden contener concentraciones micromolares de iones plata, y ambos tanto el ion plata como plata en forma metálica pueden contribuir a aumentar la actividad antibactericida.

Una idea sobre la interacción entre la plata y las proteínas de la membrana de las células es que la plata es fuertemente reactiva con los compuestos del azufre o el fósforo¹⁶⁷ tales como R-S-R, R-SH, RS⁻ o PR₃. Por lo tanto, los sitios que contengan dichos componentes son zonas preferentes de unión de la plata

Sondi¹⁴⁹ demuestra mediante micrografías de TEM y EXAF la existencia de nanopartículas de plata dentro de la membrana celular de la bacteria e incluso es observable mediante TEM la degradación de las bacterias.

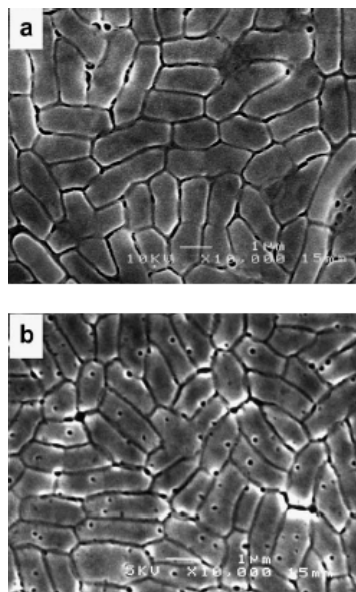


Fig. I.31 a) Células de *E. Coli* b) tratadas con nanopartículas de plata¹⁴⁹.

La actividad bacteriana se ha evaluado mediante test biológicos con diferentes tipos de bacterias (Ver Anexo II). Generalmente los microorganismos como son el *Staphylococcus Aureus* (Gram-positivo) y la *Escheriquia Coli* (Gram-negativo) son los más empleados¹⁶⁸⁻¹⁶⁹. El método más común es sumergir las piezas de vidrio en colonia de *Escheriquia Coli* fijadas en LB agar. Son incubados durante 24 h a 37 °C y se cuenta el número de colonias.

I.6.2. LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL TiO₂

La creciente demanda de la sociedad para la limpieza de ambientes contaminados de diversos orígenes, ha impulsado, en la última década, al desarrollo de nuevas tecnologías de descontaminación. En particular, se ha centrado la atención sobre el uso de películas de TiO₂ debido a su naturaleza autolimpiable^{170,171}. El óxido de titanio, particularmente en su forma de anatasa, se comportan como un catalizador fotocatalítico de moléculas orgánicas producidas en ambientes contaminantes, moléculas que son oxidadas, perdiendo así, su carácter nocivo para la salud, ya que es capaz de actuar a temperatura ambiente y utiliza el aire como oxidante. Este proceso está basado en la fotocatalisis heterogénea. Consiste principalmente en la absorción directa o indirecta de fotones de luz, UV o visible, por un sólido de energía igual o superior a su energía entre bandas ($E_{\text{gap}} \sim 3.2$ eV en forma de anatasa). Este sólido suele ser un semiconductor de banda ancha, considerado como fotocatalizador heterogéneo. Las reacciones de oxidación y reducción se producen en la superficie del sólido excitado o en la interfaz del mismo con la solución, sin que se originen cambios químicos. En la Fig. I.32 se esquematiza el proceso que ocurre cuando una partícula de semiconductor es excitada con suficiente energía.

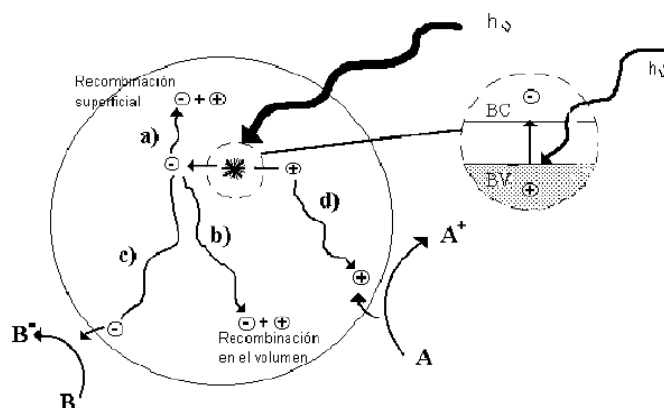


Fig. I.32 Esquema de los procesos químicos que se producen entre cuando una partícula de es excitada con luz suficientemente energética.

Inicialmente, la partícula es excitada por un foton de luz, excitando la banda de valencia del semiconductor, y produciendo pares de huecos electrónicos y electrones, de vida media del orden de los nanosegundos. Durante este tiempo migran hacia la superficie y reaccionan con las especies adsorbidas, generalmente con el agua o con el hidroxilo (OH^\cdot), generando radicales libres tipo $\cdot\text{OH}$ entre otros, mediante procesos de oxidación-reducción¹⁷² (c) y (d). Aquellos pares de huecos electrónicos y electrones que no llegan a separarse y reaccionar con la superficie se recombinan y disipan energía, ocurriendo tanto en la superficie (a) como en el seno de la partícula (b). La reacción del oxidante B y el reductor A es el proceso neto de la catálisis. En la siguiente Fig. I.33 se explica más en detalle la transferencia electrónica que ocurre en la interfaz.

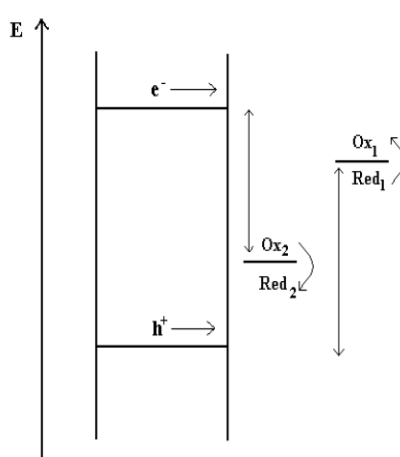
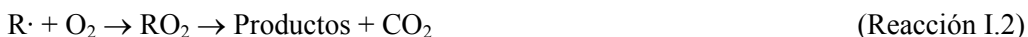


Fig. I.33 Esquema de los procesos redox que ocurren en la interfaz.

En esta Fig. I.33 se observa que los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2$, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al

proceso $\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1$. Como conclusión de todo este proceso, las reacciones de oxidación y de reducción ocurren simultáneamente en la superficie del semiconductor y en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación. El mecanismo de reacción se describe mediante las siguientes ecuaciones:



El proceso de reacción del radical resultante consiste en generar radicales orgánicos libres (Reacción. I.1) mediante la extracción de hidrógenos para iniciar reacciones de oxidación con el oxígeno del aire y llegar a producir la mineralización completa de los productos orgánicos (Reacción I.2) perdiendo así toda la toxicidad.

El TiO_2 presenta unas propiedades idóneas para actuar como catalizador en estos procesos, no sólo por su asequibilidad económica si no porque es capaz de excitarse con luz de baja energía, absorbiendo de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre, por este motivo también es utilizado en paneles solares para aprovechar la luz. El TiO_2 se presenta en la naturaleza mediante tres formas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrombica).

Un buen catalizador debe tener una alta superficie específica, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de estas partículas y porosidad nula. La anatasa, como polvo micrométrico, es la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas, ya que presenta una gran capacidad de fotoadsorción de oxígeno molecular y de sus formas ionizadas, y por su pobre velocidad de recombinación de pares electrón-hueco. Para aumentar su eficiencia fotocatalítica, se ha intentado dopar con otro tipo de compuestos, entre los que nos interesan, la plata, con resultados hasta ahora positivos¹⁷³⁻¹⁷⁵ y cuya función es la de transferir carga al semiconductor.

El producto comercial de TiO_2 más empleado por su demostrada efectividad, es el comercializado por Degussa con el nombre de P25. Sin embargo, presenta una baja superficie específica ($50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), con partículas de dimensiones heterogéneas y aproximadamente un 30 % de estructura cristalina de rutilo.

La medida de la actividad fotocatalítica se realiza mediante la degradación de una molécula orgánica, generalmente naranja de metilo¹⁷⁶, rodamina B¹⁷⁷ o azul de metileno¹⁷⁸ entre otros. Siguiendo esta degradación mediante espectroscopía UV-Vis a una determinada longitud de onda. La molécula empleada en esta tesis ha sido el naranja de metilo, cuya fórmula molecular se muestra en la siguiente Fig. I.34:

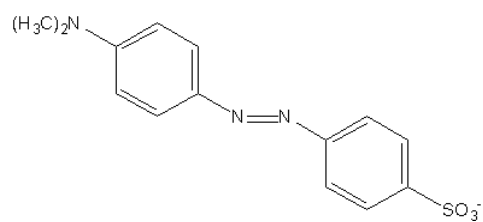


Fig. I.34 Fórmula molecular del naranja de metilo, empleado para hacer la medida fotocatalítica.

II. Procedimiento Experimental y Técnicas de Caracterización

La obtención de la coloración amarilla, denominada **Amarillo de Plata**, se ha llevado a acabo mediante el método de intercambio iónico comentado en la Introducción. En la experimentación, las piezas de vidrio pintadas con distintas mezclas se han sometido a un tratamiento térmico en un horno eléctrico (mufla) en atmósfera de aire. La mezcla inicial, denominada barbotina, está constituida principalmente de una sal de plata, aditivos y agua, como se verá más adelante. En todo momento, las composiciones y los métodos utilizados han sido una reproducción de los empleados por los artesanos vidrieros medievales.

A continuación, se exponen los materiales utilizados como son los distintos tipos de vidrio soporte, las arcillas y ocre, el compuesto colorante y los aglomerantes-diluyentes. Seguidamente, se indica la preparación y composición de las barbotinas, el método de aplicación y los tratamientos térmicos empleados para obtener dicha coloración. Finalmente, se describirán los procedimientos utilizados para la determinación de las actividades bactericida y fotocatalítica en los vidrios de esta tesis.

II.1. MATERIALES DE PARTIDA

II.1.1. VIDRIOS SOPORTES

Se han empleado cinco vidrios diferentes para llevar a cabo los estudios correspondientes a la coloración por amarillo de plata. La composición en óxidos de estos vidrios se recoge en la Tabla II.1. Dos de ellos (VTR y MNA) han sido suministrados por empresas que realizan restauraciones de vidrieras medievales en diferentes catedrales españolas. Por otro lado, los otros tres (CDM, CRS y PSO) son vidrios convencionales empleados en ventanas, artículos de vidrio, etc. De estos últimos, el denominado CDM fue suministrado también por una empresa catalana (Cristalerías de Mataró), el PSO es un vidrio utilizado como portamuestras (Menzel-Glaser), mientras que el CRS fue fundido en el laboratorio.

El VTR es un vidrio laminado de composición parecida a los utilizados a finales del siglo XVII. Esta clase de vidrios presenta la peculiaridad de tener un alto contenido en óxido potasio así como óxidos reductores en su composición. Los restantes, CDM, MNA, PSO y CRS presentan altos contenidos en sílice y óxido de sodio. Como se observa en la Tabla II-1, la relación de alcalinos/sílice es similar en todos ellos, mientras que la relación alcalinotérreos/sílice es ligeramente mayor para el vidrio CRS. Por otro lado, sólo presentan contenidos de agentes reductores tres vidrios: VTR y CDM que contienen óxido de antimonio, y el PSO que contiene óxido de arsénico, estos componentes suelen añadirse al vidrio para eliminar burbujas en el proceso de afinado¹⁷⁹. El contenido de óxido férrico es muy bajo, lo que hace que todos ellos salvo el CRS sean altamente transparentes e incoloros. Este último con mayor contenido en Fe_2O_3 (0.11 %) presenta una apariencia verdosa parecida a los vidrios antiguos. B_2O_3 se ha encontrado en VTR, CDM y PSO. Tanto el vidrio VTR como el MNA

presentan marcas de agua en su superficie debido al proceso de conformado, y son especialmente utilizados para la realización de vidrieras medievales, como ya se ha comentado. El total de las masas porcentuales se aproximan al 100 % lo que indica la bondad del procedimiento analítico utilizado.

Tabla II.1 Composición química de los vidrios estudiados. Resultados expresados en % en peso en forma de óxidos.

Composición (%) Componente	VTR	CDM	MNA	CRS	PSO
SiO ₂	68.3	70.6	70.7	71.0	71.6
Al ₂ O ₃	0.17	1.64	1.12	0.99	1.30
K ₂ O	8.35	0.01	1.58	0.54	0.97
Na ₂ O	7.95	16.2	14.6	14.0	13.8
MgO	0.03	3.55	2.80	4.06	4.20
CaO	7.20	6.94	9.01	9.00	6.50
BaO	1.94	-	-	-	-
ZnO	3.94	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0.02	0.01	0.05	0.11	0.03
B ₂ O ₃	0.30	0.71	-	-	0.17
Sb ₂ O ₃	0.86	0.21	-	-	-
As ₂ O ₃	-	-	-	-	0.19
TiO ₂	0.34	-	0.03	0.06	0.03
ZrO ₂	-	-	0.04	0.01	-
Cr ₂ O ₅	-	-	-	0.17	-
P ₂ O ₅	-	-	-	0.02	0.02
SO ₃	-	-	0.24	0.04	0.34
TOTAL	99.4	99.9	100.2	100.0	99.2
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	0.24	0.23	0.23	0.20	0.21
(MgO+CaO)/SiO ₂	0.11	0.15	0.18	0.17	0.15

Preparación del vidrio CRS

El vidrio base denominado CRS se preparó con reactivos químicamente puros (SiO₂, Na₂CO₃, CaCO₃, NaCO₃, MgO, Al₂O₃ y K₂CO₃). La fusión se realizó en crisoles de alúmina (99.9 %) en un horno de propano-aire. Para favorecer la eliminación de CO₂, se adicionó la mezcla vitrificable muy lentamente. Las temperaturas de fusión se mantuvieron entre 1450 °C y 1550 °C durante 4 horas. Para lograr una mayor homogeneidad y la eliminación de burbujas se fundió 3 veces, previa molturación del fundido cada vez. El resultado final se coló sobre placas de latón previamente calentadas a 300 °C para evitar así la rotura durante el enfriamiento. Posteriormente, el vidrio obtenido fue recocido hasta la temperatura T_g obteniéndose un material transparente y libre de burbujas.

Los vidrios una vez recocidos, se cortaron con un disco de diamante para obtener probetas de dimensiones 1.5 x 1.5 x 3 mm³.

En el proceso de pulido se empleó inicialmente lijas de carburo de silicio de tamaño de grano de 1200 µm, 2500 µm, 3000 µm. El pulido final para obtener un brillo especular se realizó con óxido de cerio en ambas caras.

Como es sabido las propiedades de los vidrios están influidas por su composición química. En la Tabla II.2 se expresan los valores de algunas de ellas calculadas experimentalmente.

Tabla II.2 Distintas propiedades para cada uno de los vidrios estudiados.

VIDRIOS PROPIEDADES		VTR	CDM	MNA	CRS	PSO
n_d a 22.7 °C		1.52 ± 0.01	1.52 ± 0.01	1.52 ± 0.01	1.52 ± 0.01	1.52 ± 0.01
T_g (K ⁻¹)		533	527	547	543	534
T_R (K ⁻¹)		580	575	580	575	576
α_{20-300} (K ⁻¹)		$10.2 \cdot 10^{-6}$	$10.3 \cdot 10^{-6}$	$9.4 \cdot 10^{-6}$	$9.7 \cdot 10^{-6}$	$10.0 \cdot 10^{-6}$
Coord. CIELab	L*	97.63 ± 0.02	97.45 ± 0.03	97.32 ± 0.01	97.10 ± 0.02	97.52 ± 0.01
	a*	-0.06 ± 0.04	-0.73 ± 0.02	-0.37 ± 0.03	-0.48 ± 0.01	-0.12 ± 0.02
	b*	0.25 ± 0.03	0.29 ± 0.02	0.23 ± 0.03	0.17 ± 0.02	0.40 ± 0.02

II.1.2. NITRATO DE PLATA

El reactivo utilizado como agente portador de iones plata a la mezcla final ha sido el nitrato de plata MERCK con una riqueza del 99 %.

II.1.3. ADITIVOS

De acuerdo con las recetas medievales, los aditivos utilizados fueron esencialmente ocre o arcillas que eran diluidos en agua, goma arábica o vinagre de vino entre otros. Es difícil de determinar la arcilla o el ocre aplicado a la mezcla, ya que pudiera depender del origen y el asentamiento del taller o, incluso, podría venir de otros países debido a la alta inmigración que se produjo a partir del siglo XVI, por el auge en este arte. Por ello, se han escogido arcillas en su fase más pura tipo caolinitas, montmorillonitas, atapulgitas y sepiolitas con el objeto de realizar un estudio de la influencia libre de componentes secundarios.

II.1.3.I. Sólidos portadores

Como se ha indicado en la introducción, para poder pintar el vidrio además de las sales de plata se necesita que éstas se mezclen con otros sólidos portadores como son los ocre y las arcillas. Las arcillas ya eran utilizadas como espesantes naturales ya que la pasta inicial debía ser manejable y suficientemente viscosa para poderla extender mediante pincel. Además, las arcillas tienen una doble función:

1. Vehículo para preparar el pigmento, ya que la cantidad de plata es mínima para pintar la vidriera.
2. Variar la gama del color amarillo, lo que se consigue utilizando distintas concentraciones de plata en el ocre.

La variedad de arcillas es muy grande por lo que no se puede saber a ciencia cierta cuál o cuales son las que utilizaban en la antigüedad aunque, si atendemos a lo recogido en los libros antiguos, las que empleaban eran el ocre rojo o *hematita* (Fe_2O_3) y ocre amarillo o *goethita* (FeOOH). Estos ocres ya eran utilizados en la prehistoria como pinturas aplicadas a murales y construcciones y más tarde en la edad media por los pintores en sus obras. Se definen como variedades arcillosas ricas en óxidos de hierro con fuertes tonalidades amarillas y rojas.

Debido a la gran cantidad de arcillas existentes y a sus distintas propiedades, es objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de las arcillas en el resultado final del color en el vidrio.

Los ocres o arcillas que se han utilizado han sido los siguientes:

- a) Ocres: amarillo (OA), rojo (OR)
- b) Arcillas puras: caolines (K0, K1, K2, K3, K501, K101, K201, K521), Atapulgita (AT), Sepiolitas (SP, SP9, SP400) y bentonitas (BT y BC).

Los ocres son tierras naturales de gran pureza ocre rojo (96 % Fe_2O_3) y ocre amarillo (84 % FeOOH) comercializados por Nerca Europ y recomendados para teñir pinturas o colorear cementos, mosaicos o estucos. Las fases puras de las arcillas fueron también de origen comercial. Los caolines, blancos y de grano fino, han sido ofrecidas por las empresas Caobar S.A. (minas de explotación procedentes de Taracena, Guadalajara), ECESA (Poveda de la Sierra, Guadalajara) y Caolina S.L (San Luis, Cuenca). Los caolines pertenecen a la familia mineralógica de las canditas y son aluminosilicatos de fórmula $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La atapulgita y la sepiolita de fórmulas $2\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $4\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, pertenecen a la familia mineralógica de las paligorskitas y son un aluminosilicato y un silicato de magnesio hidratados, respectivamente. Las bentonitas es el término genérico que se emplea para el grupo de las esmectitas [¹⁸⁰, ¹⁸¹]. Son aluminosilicatos de magnesio, hierro dependiendo de la variedad. Tanto la atapulgita, como la sepiolita y una de las bentonitas (BT) provienen de la empresa Tolsa S.A. (Madrid), cuya mina de extracción se encuentra en la Cuenca del Tajo. La segunda bentonita (BC) de estudio fue ofrecida por la empresa CPA s.l. dedicada a conservación del Patrimonio Artístico.

II.1.3.I.i. Análisis Químico

En la Tabla II.3 y II.4 se recogen las composiciones químicas determinadas mediante FRX para las distintas arcillas y ocres utilizados.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla II.3 se pueden hacer las siguientes consideraciones. Los ocres son realmente óxidos de hierro (ferroso y férrico) y contienen pequeñas cantidades de sílice y otros óxidos como impurezas. Las arcillas caoliníticas tienen contenidos de Fe_2O_3 normales para estos productos y altos porcentajes de caolinita. Las composiciones de las sepiolitas, atapulgitas y bentonitas son también acordes con su formulación. Respecto a los contenidos en alcalinos éstos varían según el material, siendo

mínimos en el caolín por ser esta arcilla muy pura, y máximos para la bentonita BC. Lo mismo se puede decir de los contenidos en CaO y MgO para los caolines mientras que, el primer óxido se obtienen valores altos para la atapulgita y la sepiolita SP400 y del segundo, los valores son muy altos para todas excepto para la bentonita BT.

El dato de la pérdida por calcinación engloba los contenidos de humedad, hidroxilos, así como los posibles carbonatos y otros óxidos presentes. Esta pérdida se obtuvo por calcinación de la muestra a 1000 °C durante 30 minutos en crisol de platino

Tabla II.3 Composición Química de ocre y caolines determinadas mediante FRX. Resultados expresados en % en peso en forma de óxidos.

Óxidos (%)	OCRES		CAOLINES							
	OR	OA	K0	K1	K2	K3	K201	K521	K101	K501
Al ₂ O ₃	0.50	0.41	36.7	36.0	36.9	34.1	36.7	37.4	33.4	37.4
SiO ₂	2.62	0.27	49.4	49.9	49.2	51.8	47.6	45.0	49.1	46.6
CaO	-	-	0.09	0.10	0.11	0.10	0.03	0.02	0.04	0.02
MgO	-	-	0.15	0.11	0.10	0.17	0.16	0.14	0.26	0.17
MnO	0.11	0.06	-	-	-	-	-	0.01	0.01	-
CuO	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	95.7	-	0.42	0.53	0.43	0.59	0.83	0.87	0.79	0.8
FeO	-	83.9	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	0.53	0.94	0.80	0.48	1.35	0.67	1.30	1.03
Na ₂ O	-	-	0.03	0.04	0.03	0.02	0.06	0.03	0.08	0.04
TiO ₂	-	0.54	0.16	0.16	0.16	0.18	0.15	0.27	0.08	0.27
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	0.03	0.03	0.02	0.03
P ₂ O ₅	0.08	0.03	0.08	0.05	0.06	0.09	0.07	0.08	0.03	0.07
SO ₃	0.07	0.87	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Pérdida calcinación</i>	<i>0.71</i>	<i>12.7</i>	<i>12.5</i>	<i>12.2</i>	<i>12.1</i>	<i>12.4</i>	<i>13.3</i>	<i>15.5</i>	<i>14.8</i>	<i>13.6</i>
TOTAL	100.04	98.78	100.07	100.04	99.901	99.94	100.28	100.02	99.91	100.03

Tabla II.4 Composición Química de montmorillonita, sepiolitas y atapulgita determinadas mediante FRX. Resultados expresados en % en peso en forma de óxidos.

Óxidos (%)	BENTONITAS		ATAPULGITA	SEPIOLITAS		
	BC	BT	AT	SP400	SP	SP9
Al₂O₃	9.15	18.0	5.10	6.05	3.20	2.20
SiO₂	50.0	56.0	49.7	50.6	57.0	55.3
CaO	1.48	1.40	8.80	4.19	0.76	0.22
MgO	15.9	2.10	10.5	16.2	20.2	23.1
MnO	0.056	0.03	0.01	0.04	0.04	0.01
Fe₂O₃	3.15	3.80	2.50	1.87	0.58	0.61
Cr₂O₃	0.010	-	-	-	-	-
K₂O	1.96	0.56	0.35	1.77	1.18	0.56
Na₂O	3.22	2.01	0.06	0.29	0.40	0.11
TiO₂	0.47	0.14	0.27	0.27	0.14	0.11
ZrO₂	0.02	0.03	-	-	0.02	-
P₂O₅	0.088	0.05	0.98	0.08	0.04	0.03
SO₃	0.33	0.45	0.30	-	0.10	0.02
Cl	-	0.21	0.19	0.18	0.10	0.15
<i>Pérdida calcinación</i>	<i>14.5</i>	<i>19.3</i>	<i>22.8</i>	<i>19.1</i>	<i>16.8</i>	<i>17.5</i>
<i>TOTAL</i>	<i>101.043</i>	<i>116.78</i>	<i>114.07</i>	<i>112.85</i>	<i>112.66</i>	<i>112.32</i>

II.1.3.I.ii. Difracción de RX

El conocimiento de la composición mineralógica de las arcillas se realizó mediante difracción de RX en polvo. El procedimiento utilizado está ampliamente descrito en el apartado de técnicas experimentales.

A continuación se exponen los resultados divididos en cuatro bloques:

a) Ocres

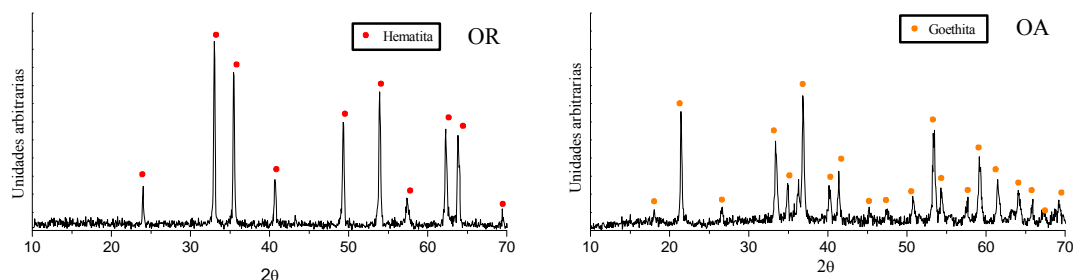


Fig. II.1 Difractogramas de RX del ocre amarillo (OA) y ocre rojo (OR).

La Fig. II.1 muestra los espectros de DRX para el ocre rojo (OR) y ocre amarillo (OA). Solamente aparece una única fase cristalina, hematita en el ocre rojo y goethita en el ocre amarillo. Además, los datos obtenidos concuerdan con los del difractograma del estándar (JCPDS 72-0469 (OR), 29-0713 (OA)). Como no se observa la presencia del pico de cuarzo, se deduce junto con el análisis químico (Tabla II.3), que son ocres muy puros.

b) Caolines

La Fig. II.2 muestra en todos los difractogramas como fase mayoritaria la caolinita, que se caracteriza por presentar intensas reflexiones basales 001 y 002, cerca de 2θ (Cu K_{α}) 12.4° ($d_{001} = 7.14 \text{ \AA}$) y 24.9° ($d_{002} = 3.57 \text{ \AA}$), estas reflexiones corresponden con el patrón estándar JCPDS 83-0971. Además, se observa, en algunas de ellas (K101, 521, 201 y 501) la presencia, en menor cantidad, minerales micáceos con 2θ igual a 8.8° ($d_{002} = 10 \text{ \AA}$), 26.6° ($d_{003} = 3.34 \text{ \AA}$) y cuarzo, el cual da una señal intensa y aguda a 26.6° ($d_{101} = 3.34 \text{ \AA}$), que se superpone generalmente con las micas. Los estándares JCPDS utilizados para las micas y el cuarzo han sido 84-1303 y 46-1045, respectivamente.

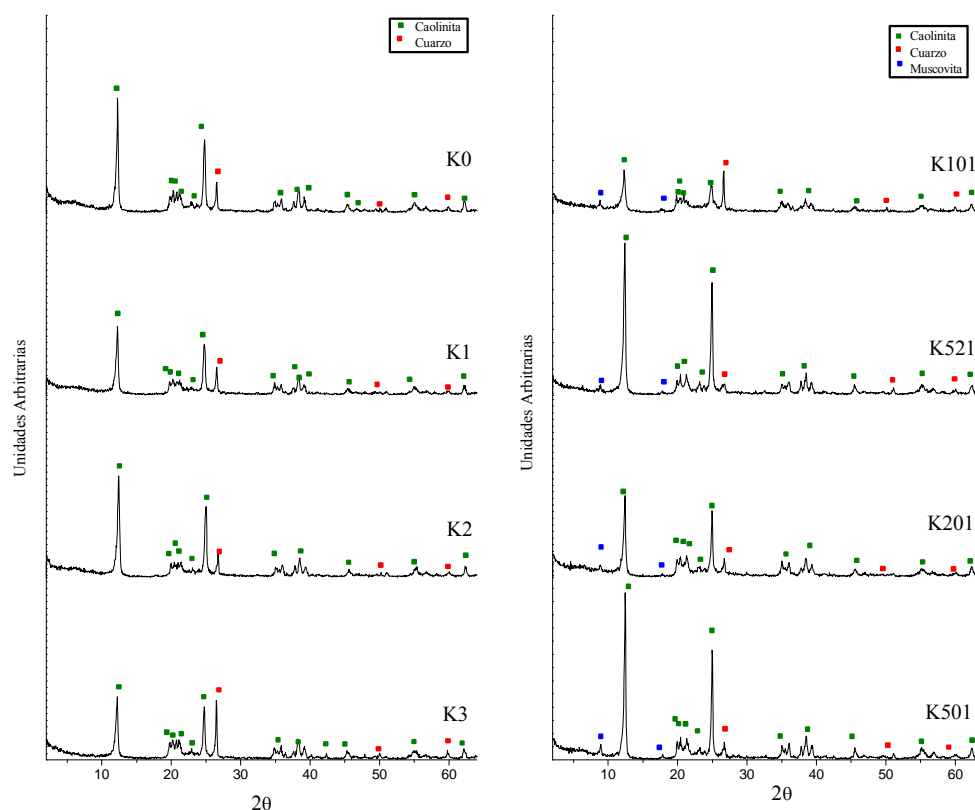


Fig. II.2 Difractogramas de RX de los caolines estudiados.

La mayoría de las arcillas presentan una fuerte orientación de los planos, de esta manera, una arcilla orientada sólo muestra las reflexiones basales 001 (001, 002, 003, etc), mientras que las hkl se verán muy pequeñas o nulas. Estas reflexiones basales, sujetas a un determinado ángulo, coinciden con el espacio interlaminar de la estructura de la arcilla de acuerdo con la ley de Bragg, de esta manera, es posible realizar la identificación mineralógica.

Se ha llevado a cabo la determinación de los grupos minerales arcillosos con muestras orientadas, secadas al aire en rutina normal, solvatación con etilenglicol (EG) y posterior calentamiento a 500 °C.

En la Fig. II.3 se muestra el agregado orientado seco al aire. Debido a la estructura laminar ya comentada de estas arcillas, se pueden observar las reflexiones basales más intensas de los caolines y las micas, por lo tanto, se confirma una gran proporción de las primeras.

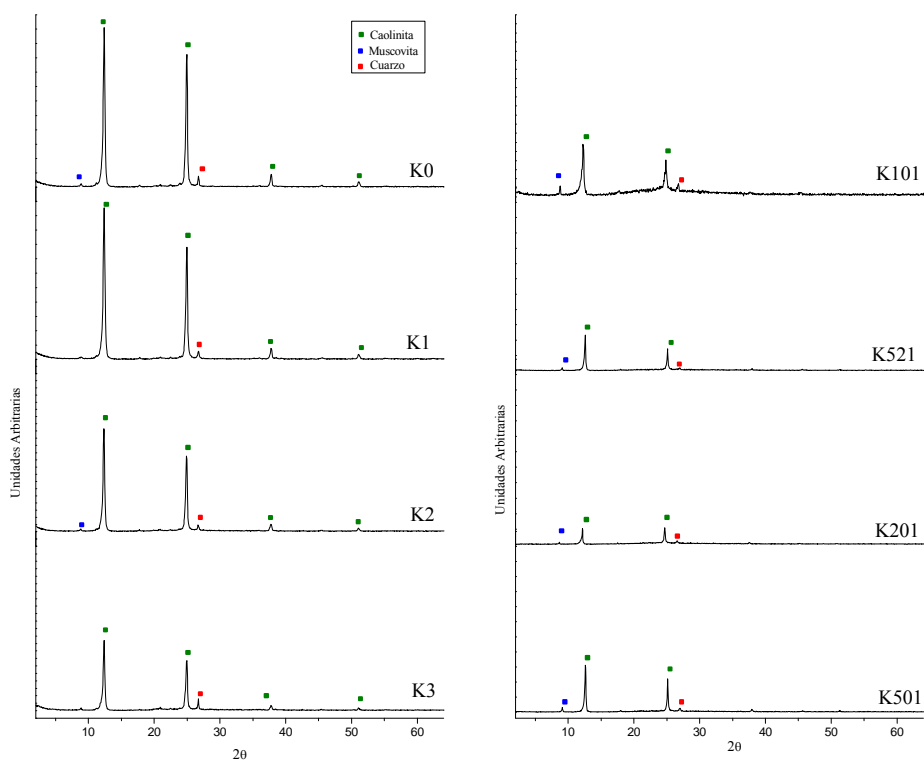


Fig. II.3 Difractogramas de RX orientados de los caolines estudiados.

Los difractogramas de los agregados tratados con EG (Fig. II.4) no muestran modificación alguna con respecto a los orientados, como consecuencia, no existen minerales hinchables en esta muestra tipo esmectitas.

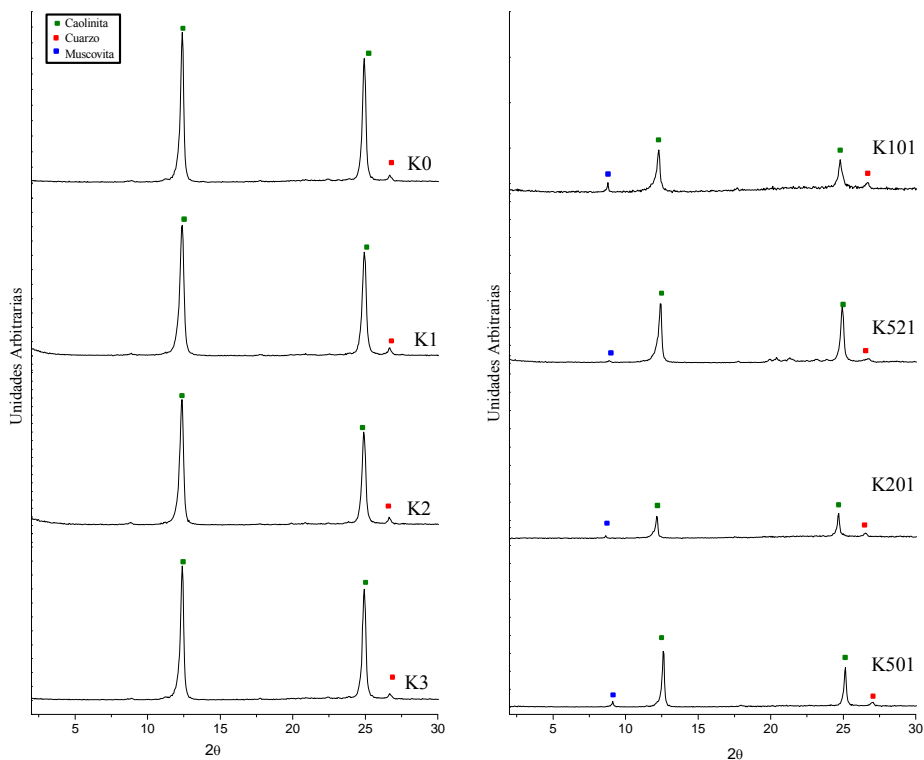


Fig. II.4 Difractogramas de RX orientados con EG de los caolines estudiados.

Los difractogramas del agregado orientado tratado a 550 °C dan lugar a los difractogramas ofrecidos en la Fig. II.15. En ellos se observa que los picos de la caolinita han desaparecido por transformación en metacaolín (deshidroxilación) quedando el pico de difracción correspondiente a la mica, y además no presentan la existencia de fase clorita, que suele coincidir con la reflexión 001 de la caolinita.

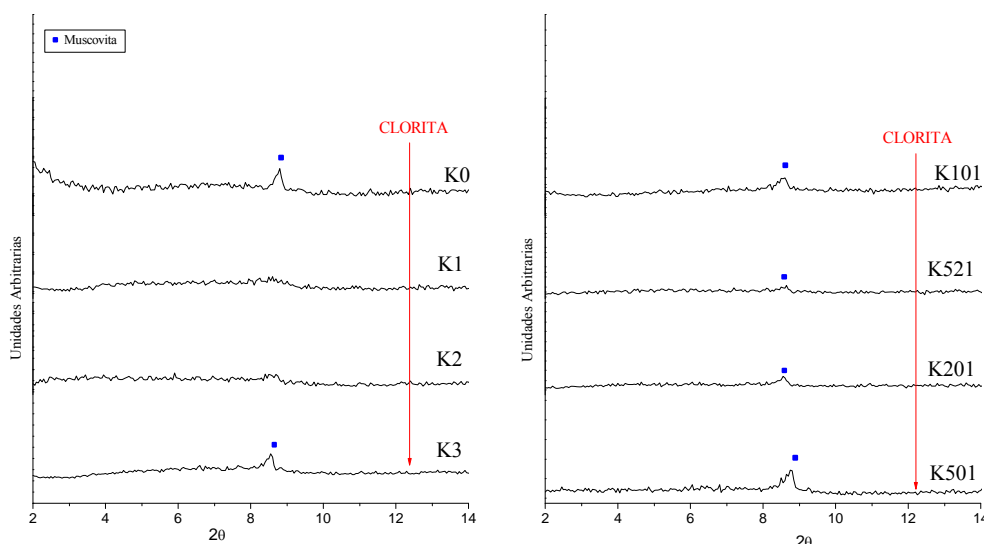


Fig. II.5 Difractogramas de RX orientados tratados a 550 °C durante 2 horas de los caolines estudiados.

Se puede concluir que estas arcillas están constituidos fundamentalmente por caolinita, cuarzo y micas, éstas últimas en menor proporción.

c) Bentonitas

La reflexión más intensa dentro del grupo de las esmectitas está entorno a $d = 14.5 \text{ \AA}$ y, generalmente, suele ser un pico bastante ancho y difícil de asignar. Este grupo puede tener una estructura dioctaédrica o trioctaédrica. En el difractograma se puede identificar su estructura mediante la reflexión 060, que nos indica si son dioctaédricas ($1.49\text{-}1.50 \text{ \AA}$) o trioctaédricas ($1.51\text{-}1.53 \text{ \AA}$) [1].

En la Fig. II.6 se presentan los difractogramas en polvo de las bentonitas BT y BC. Las bentonitas presentan esmectita como componente mayoritario (JCPDS 12-0204), cuya reflexión principal, con intensidad 100 %, se asigna para una d_{001} a 12.3 \AA ($2\theta = 6.5^\circ$). La bentonita BT es una esmectita dioctaédrica ($d_{060} = 1.50 \text{ \AA}$) y fundamentalmente montmorillonita ($\text{Na}_{0.5}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) debido al contenido de magnesio que presenta en el análisis químico (Tabla II.4). Mientras que las reflexiones de la bentonita BC corresponden a una esmectita trioctaédrica ($d_{060} = 1.52 \text{ \AA}$). Entre las fases minoritarias más comunes asociadas a las bentonitas se encuentran el cuarzo y los feldespatos (JCPDS 84-0710) ($d = 3.30 - 3.18 \text{ \AA}$).

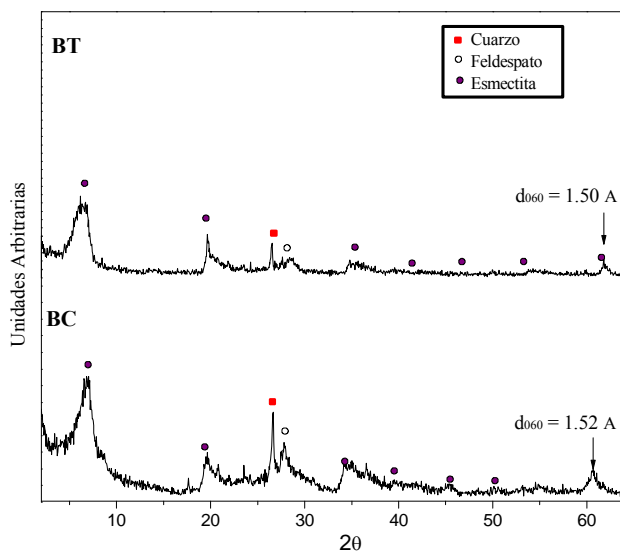


Fig. II.6 Difractogramas de RX en polvo de las bentonitas BC y BT..

En el caso de las esmeclitas, la distancia interlaminar puede variar en un amplio intervalo, ya que dependen de la naturaleza de los cationes, el grado de hidratación y de la presencia de otros líquidos entre sus láminas¹⁸². En la Fig. II.7 se representan los difractogramas de RX para las bentonitas BT y BC de los agregados orientados (AO) secados al aire, solvatado con etilenglicol (EG) y calcinado a 550 °C.

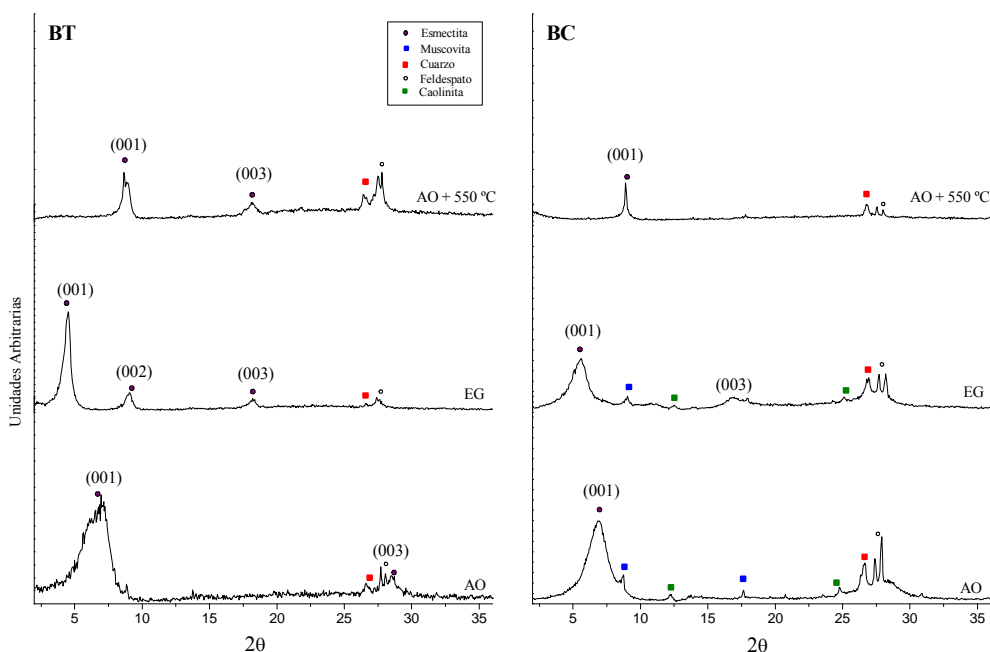


Fig. II.7 Difractogramas de RX para las bentonitas BT y BC de los agregados orientados (AO) secados al aire, solvatado con etilenglicol (EG) y calcinado a 550 °C.

En la Fig. II.7 se observa que la reflexión 001 del agregado orientado secado al aire de las bentonitas BT y BC, se ha desplazado hacia 2θ 6.9-7° ($d_{001} = 14 \text{ \AA}$). Normalmente, esta

reflexión aparece en esmectitas entre 12-15 Å [182]. En los difractogramas del EG, se observa un desplazamiento de la reflexión 001 a 17 Å, debido a que las moléculas del EG solvatan los cationes interlaminares y expanden dichas capas. Por último, cuando se calcina a 550 °C se eliminan las moléculas de agua reduciendo el espacio interlaminar de la celdilla y observándose un desplazamiento de la reflexión 001 en el difractograma hacia 10 Å, también observado para ambos (BC y BT) en la Fig. II.7. Además, en el agregado orientado de la bentonita BC se puede observar fase de caolinita ($2\theta = 12.4^\circ$ y 24.9°) en proporción minoritaria que aparece por su gran tendencia a orientarse, así como otro filosilicato tipo micas ($2\theta = 8.8^\circ$).

d) Atapulgita y sepiolitas

En la Fig. II.8, se pueden observar los difractogramas de las arcillas SP400, SP9, SP (JCPDS 75-1597) y AT (JCPDS 82-1873). Como era de esperar, estas arcillas presentan fase sepiolita ($2\theta = 7.3^\circ$; $d_{110} = 12 \text{ Å}$) y atapulgita ($2\theta = 8.5^\circ$; $d_{110} = 10.4 \text{ Å}$), respectivamente, como componente mayoritario. Adicionalmente, se han encontrado otras fases minoritarias correspondientes al cuarzo y feldespatos. En la atapulgita (AT) encontramos además fases de calcita ($2\theta = 29.4^\circ$; $d_{104} = 3.03 \text{ Å}$) (JCPDS 72-1652) y dolomita ($2\theta = 30.9^\circ$; $d_{104} = 2.89 \text{ Å}$) (JCPDS 36-0426) que probablemente se hayan incorporado por contaminación en la mina de extracción (Cuenca del Tajo) donde se ubican estas arcillas.

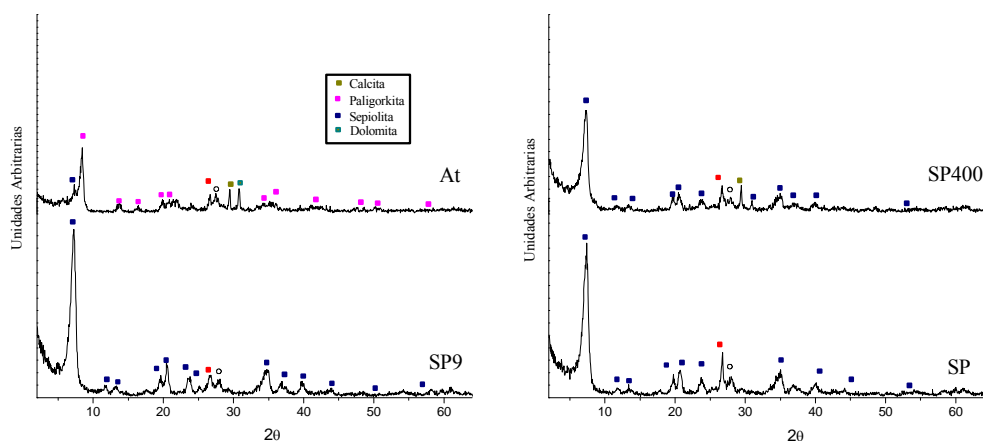


Fig. II.8 Difractogramas de RX de la, atapulgita (AT) y las sepiolitas (SP400, SP, SPs9).

En la Tabla III.5 se contemplan resumidos la composición mineralógica extraída a partir de los difractogramas de RX de las arcillas y ocre.

Tabla III.5 Resumen de la composición mineralógica de las arcillas y ocre.

MUESTRAS	IDENTIFICACIÓN MINERALÓGICA								
	Hemat.	Goet.	Cuarzo	Feldesp.	Micas	Calcita	Sepiolita	Esmect.	Caolinita
OA	X		x						
OR		X	x						
K0			x		x				X
K1			x	x	x				X
K2	x		x	x	x				X
K3	x		x	x	x				X
K201			x	x	x				X
K521			x		x				X
K501			x		x				X
K101			x		x				X
BC			x		x			X	x
BT			x		x			X	
AT			x			x	X		
SP			x				X		
S400			x			x	X		
SP9			x				X		

X = componente mayoritario; x = componente minoritario.

De la Tabla III.5 se deduce que los ocre comerciales utilizados están compuestos básicamente por óxidos de hierro: hematita o Fe_2O_3 y goetita o FeO-OH junto con algunas impurezas como el cuarzo. Las fases que predominan para las demás arcillas son las caolinitas (K0, K1, K2, K3, K501, K201, K501, K101), la bentonita (BT, BC), la atapulgita (AT) y las sepiolitas (SP, SP400 y SP9), además de cuarzo, feldespato y micas, como fases minoritarias.

II.1.3.I.iii. Análisis térmico: TG y ATD

En este apartado, se ha procedido a realizar el estudio térmico de las arcillas. Todas ellas se emplean en la mezcla inicial utilizada para pintar la superficie del vidrio y por lo tanto, son también sometidas a un tratamiento térmico. En la Fig. II-9 se presentan los resultados de análisis de TG y ATD hasta 900 °C y con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. El estudio de las arcillas se ha dividido en tres grupos: a) ocre, b) caolines y c) bentonitas, atapulgita y sepiolitas. A continuación se comentan cada uno de ellos.

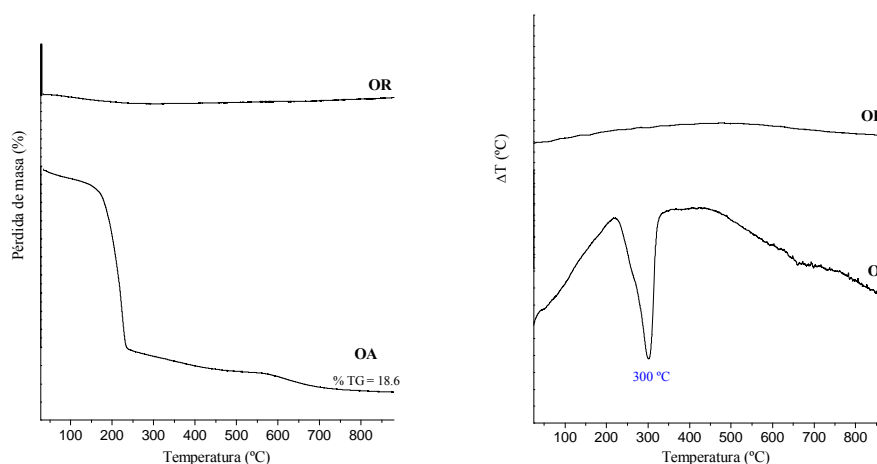
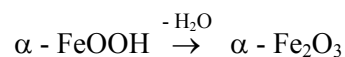
a) Ocres

Fig. II.9 Análisis termogravimétrico (TG), a la izquierda, y térmico diferencial (ATD), a la derecha, de los ocres.

Para ocre rojo (OR), la bibliografía¹⁸³ indica que el óxido férrico no presenta efectos térmicos en el intervalo de temperatura 25-1000 °C. La Fig. II.9 está en concordancia con lo que vemos en las curvas de TG-ATD. Sin embargo, la pérdida de masa del TG (18.6 %) y el pico endotérmico en el ATD a 300 °C del ocre amarillo (OA) indican la transformación de la goethita (FeO-OH) a óxido férrico¹⁸⁴, según la siguiente ecuación:

**b) Caolines**

En la Fig. II.10 se muestran los gráficos los TG y ATD de los caolines (K0, K1, K2, K3, K101, K201, K501 y K521).

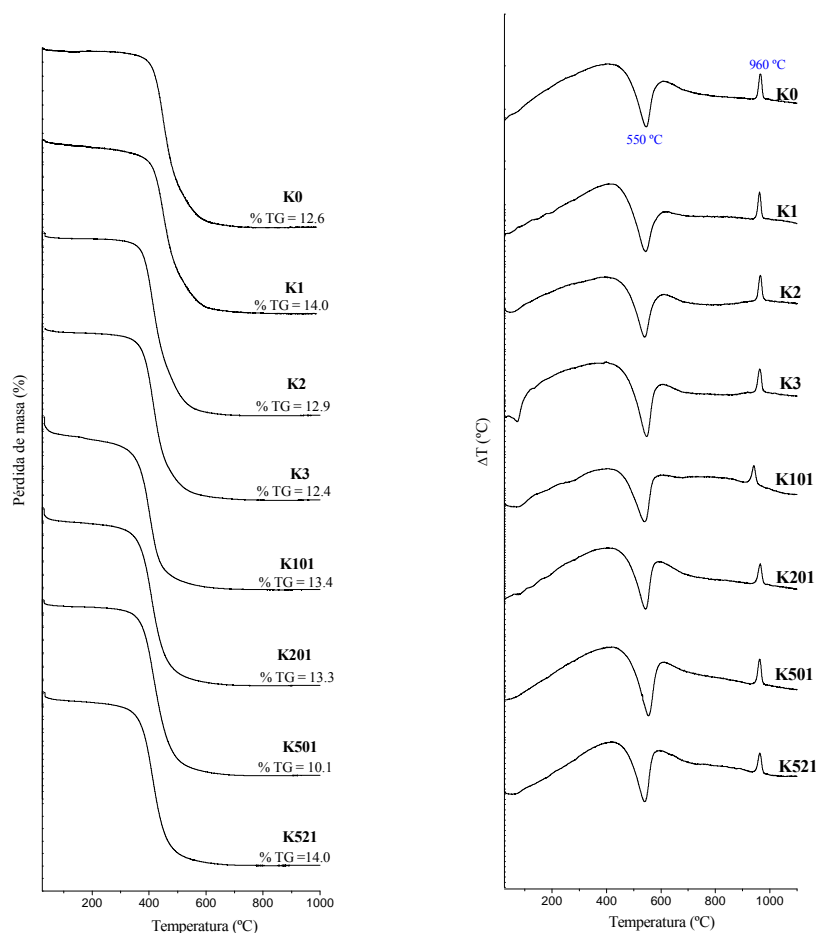


Fig. II.10 Análisis termogravimétrico (TG), a la izquierda, y térmico diferencial (ATD), a la derecha, de los caolines.

La curva TG presenta, a partir de 300 °C, una pérdida brusca debida a la deshidroxilación de las láminas que forman la estructura del caolín ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y que corresponde con el efecto endotérmico observado a 550 °C en la curva del ATD¹⁸³. El caolín deshidratado se denomina metacaolín ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) y ha sido ampliamente estudiado por Brindley y Nakahira¹⁸⁵. Las pequeñas pérdidas que se producen entre temperatura ambiente y 200 °C hay que atribuir las a humedad.

El agudo pico que se observa a 960 °C es característico de las arcillas caoliníticas y su origen sigue siendo motivo de controversia aunque la mayoría de los investigadores lo atribuyen a la formación de una fase premullítica ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$)^{186, 187}, y según otros a la formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ¹⁸².

Para la arcilla K3 se observa además un pico endotérmico en el entorno de los 100 °C en el ATD, característica de pérdida de moléculas de agua (deshidratación). La procedencia de estas moléculas de agua es muy variada; puede estar absorbida sobre la superficie de las

partículas, entre las láminas o asociadas a los geles de sílice o de alúmina. Dentro del grupo al que pertenecen los caolines (canditas), se suele atribuir a la presencia de haloisita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)¹⁸⁸ ya que como se ha observado los caolines carecen de este pico. Por este motivo, es posible que la arcilla K3 sea una mezcla de ambas arcillas.

La pérdida en peso teórica total suele estar comprendida entre el 12.6-13.9 %, y los valores obtenidos en la curva del TG oscilan entre estas cantidades.

c) Bentonitas, Atapulgita y Sepiolitas

La Fig. II.11 se recogen los TG y ATD de las esmectitas (BT y BC), de la atapulgita (AT) y de las sepiolitas (SP400, SP y SP9).

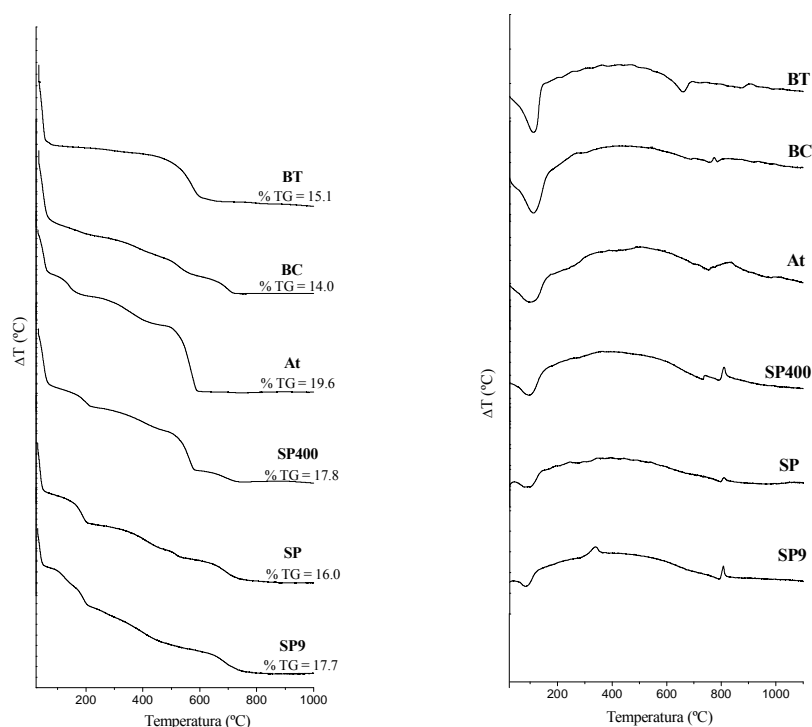


Fig. II.11 Análisis termogravimétrico (TG), a la izquierda, y térmico diferencial (ATD), a la derecha, de las bentonitas, atapulgitas y sepiolitas.

Todas las muestras presentan un efecto endotérmico en el ATD a aproximadamente 100 °C. Dicho efecto es debido a la deshidratación de las arcillas y corresponde con las pérdidas de masa observada en la curva del TG a la misma temperatura.

La arcilla BT presenta las curvas de TG y ATD típica de una montmorillonita. Además del mencionado pico de deshidratación a 100 °C, se observa un pico endotérmico entorno a 700 °C y otro exotérmico a 900 °C. El primero se atribuye a la deshidroxilación laminar, el segundo es debido a un cambio estructural¹⁸³. Sin embargo, en el ATD de la arcilla BC se observa dos

pequeños picos endotérmicos a 755 y a 795 °C. De acuerdo con Mackenzie¹⁸³, los picos observados podrían corresponder a una esmectita trioctaédrica, la saponita. La aparición de estos picos son debidos a deshidroxilaciones.

La atapulgita ($0.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y las sepiolitas ($4\text{MgO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) suelen presentar unas curvas de TG-ATD muy parecidas [¹⁸³, ¹⁸⁹]. En la región de baja temperatura, que comprende hasta 300 °C, se observan anchos picos endotérmicos debidos a la deshidratación y que corresponden con las pérdidas observadas en la curva del TG. Alrededor del 5-6 % en la arcilla AT y alrededor al 10-12 % a las sepiolitas. En la región central, entre 300-500 °C, hay ausencia de picos, mientras que en la región de alta temperatura (a partir de 600 °C) se observan, tanto para la atapulgita (AT) como para las sepiolitas (SP400, SP y PS9), un efecto endotérmico seguido por otro exotérmico, entorno a 800 °C. En ambos casos el efecto endotérmico se asigna a la deshidroxilación de la celdilla mientras que el exotérmico es debido a un reajuste estructural. Por otro lado, se observan picos en algunas de estas arcillas que no corresponden a picos característicos, picos como el endotérmico de la sepiolita SP400 a 700 °C, o el pico exotérmico para SP9 a 340 °C. Estos picos no han podido ser atribuidos a ningún compuesto existente en las arcillas.

II.1.3.I.iv. Análisis Racional

Con los resultados obtenidos en el análisis químico, los difractogramas de RX y los análisis térmicos se ha realizado un análisis racional de los componentes mayoritarios que están presentes en las arcillas. En la Tabla II.6 se recogen los análisis racionales estimados para cada una de ellas.

Los difractogramas de los caolines (Fig. II.3) indican que las fases mayoritarias son caolinita, cuarzo y mica. Para determinar el porcentaje total de caolinita en las arcillas K0, K1, K2, K3, K101, K201, K501 y K521, se ha tomado el dato de Al_2O_3 del análisis químico como porcentaje total de caolinita, y el K_2O como porcentaje total de mica. Por diferencia, se ha estimado el porcentaje de cuarzo. Como se ha comentado en apartados anteriores, es posible que alguna arcilla posea mezcla de caolinita con haloisita, ya que la única diferencia en su fórmula molecular son dos moléculas de agua, sin embargo, no es posible determinar la cantidad de haloisita en las arcillas, y se ha tomado todo el valor de Al_2O_3 del análisis químico como caolinita.

Por otro lado, en los difractogramas de RX de las esmectitas (Fig. II.6), se observa que son fases muy puras con trazas de cuarzo y feldespato. Si se comparan ambos difractogramas se puede ver que el contenido en cuarzo es mayor para BC que en BT, y además, el TG es más complejo para el caso de la bentonita BC, cabe la posibilidad que sea mezcla de varias smectitas, por ello, se estima que ambas tengan un 90 % de fase mayoritaria.

A la vista del difractograma de RX (Fig. II.8) y del análisis químico (Tabla II.4) de la arcilla AT, se observa que se compone principalmente de atapulgita, sepiolita, calcita y dolomita. La calcita y la dolomita, se han considerado de la pérdida de masa (9.5 %) a 600 °C de CO₂ de la curva del TG. El valor de la atapulgita se ha obtenido teniendo en cuenta el dato del análisis químico de Al₂O₃, ya que las sepiolitas no contienen aluminio. Por lo tanto, el dato de la sepiolita se ha obtenido por diferencia de MgO de la atapulgita y del análisis químico.

En cuanto a las sepiolitas, existen trabajos^{190, 191} que determinan que estas arcillas procedentes de Tolsa tienen un intervalo de pureza que oscila entre 68-94 %. Las sepiolitas aportadas por la empresa Tolsa son de alta pureza, como se puede observar en los difractogramas (Fig. II.6) ya que contienen trazas cuarzo y moscovita, o calcita en algunos casos. El contenido de MgO como resultado del análisis químico ha sido considerado el aportado por la sepiolita.

En la Tabla II.6 se recogen los análisis racionales estimados para las arcillas y ocre.

Tabla II.6 Análisis racional de los ocre y arcillas estudiadas.

Arcillas	OCRES		CAOLINES								MONTM.		PALYG.	SEPIOLITAS		
	OR	OA	K0	K1	K2	K3	K521	K201	K501	K101	BC	BT	AT	SP	SP400	SP9
Hematite	96	84														
Goethita																
Caolint			88	86	86	83	94	87	87	80					15	
Montm.											> 90	> 90				
Atap.													83			
Sepl.													7	86	79	> 95
Cuarzo	4	16	7	6	7	13	1	1	4	9		1		7	2	
Feldsp.														7		
Micas			5	8	7	4	5	11	9	11						
CaCO₃													4.5		4	
MgCO₃													4.5			

De esta Tabla II.6 se puede concluir que la arcilla K521 es la que tiene mayor contenido de caolinita, mientras que K3 presenta contenido máximo de cuarzo y K201 y K501 de micas. De las esmectitas, la BT es la que parece más pura. Mientras que las arcillas de la familia de las paligorskitas la SP9 es la más pura de todas ellas (95 %).

II.1.3.I.v. Tamaño de partícula

Como se ha mencionado la Introducción, el tamaño de partícula es una característica importante a tener en cuenta dentro de las propiedades de las arcillas. De este modo, se ha realizado una medida de todas las muestras cuyo resultado se presenta en la Tabla III.12.

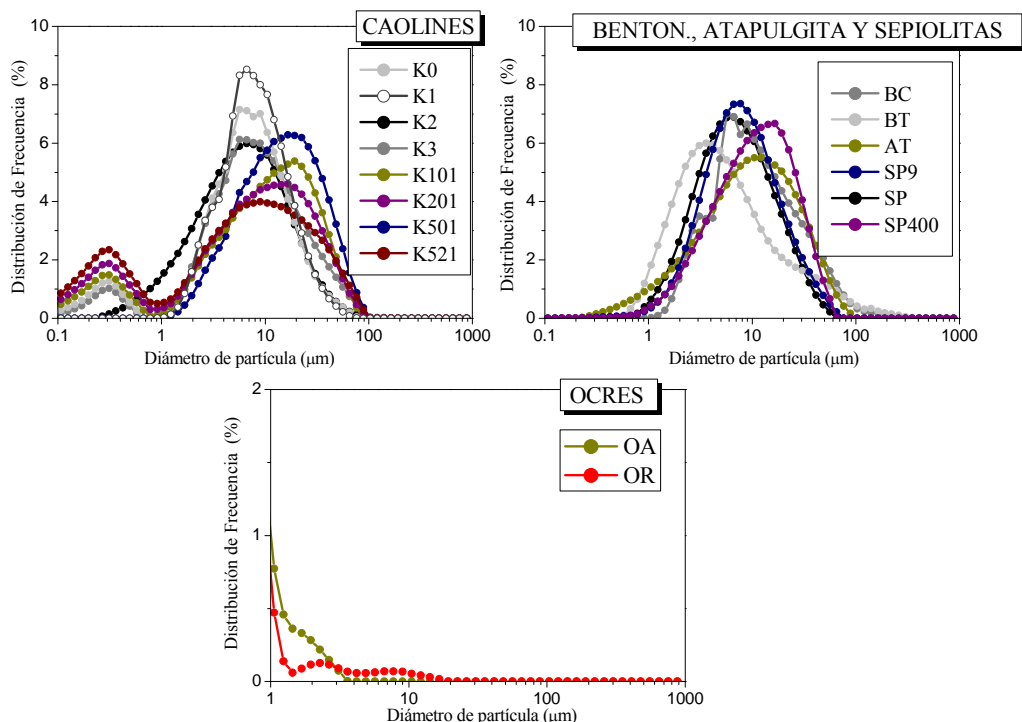


Fig. II.12 Distribución del tamaño de partículas de las arcillas y ocre analizados mediante láser.

Tabla II.7 Datos del tamaño de partícula de los ocre y arcillas estudiados y analizados mediante láser.

ARCILLAS	MUESTRAS	Tamaño medio (μm)
OCRES	OA	$0,25 \pm 0,04$
	OR	$0,25 \pm 0,07$
CAOLINES	K0	$6,27 \pm 2,22$
	K1	$7,97 \pm 2,66$
	K2	$7,17 \pm 2,05$
	K3	$0,25 \pm 0,05$; $7,23 \pm 2,02$
	K501	$14,48 \pm 2,24$
	K201	$0,25 \pm 0,04$; $7,57 \pm 1,57$
	K101	$0,23 \pm 0,05$; $9,19 \pm 1,77$
	K521	$0,26 \pm 0,05$; $6,25 \pm 1,37$
BENTON.	BC	$9,0 \pm 2,20$
	BT	$4,63 \pm 1,97$
ATAPULG.	AT	$9,00 \pm 1,94$
SEPIOLITAS	SP	$6,24 \pm 2,33$
	SP9	$7,16 \pm 2,39$
	SP400	$10,10 \pm 2,28$

Los resultados de la Tabla II.7 y la Fig. II.12 indican que las distintas arcillas y ocre utilizados poseen tamaños muy diversos. Las muestras ocre denominadas OA y OR son las que tienen el tamaño de partícula más pequeño, concretamente localizado por debajo de $5 \mu\text{m}$. Por otro lado, algunos caolines presentan curvas bimodales, en las que predominan dos tamaños de por debajo de $1 \mu\text{m}$ y los comprendidos entre 1 y $100 \mu\text{m}$. Este grupo presenta tamaños de

partícula medio comprendidos entre 6-14 μm . Las bentonitas, atapulgita y sepiolitas tienen curvas monodales comprendidos entre 1-100 μm , excepto BT con algunas partículas mayores de 100 μm . Los tamaños medios para estos grupos de arcilla oscilan entre 4-10 μm .

II.1.3.I.vi. Superficie específica y porosidad

La medida de la superficie específica total de un sistema puede contribuir a conocer importantes características asociadas con el tamaño de partícula, como la reactividad química, el grado de adsorción o la plasticidad. Por ello, se han realizado los análisis de adsorción de nitrógeno de los distintos ocre y arcillas para determinar el tamaño y volumen de poro así como su superficie específica. En la Fig. III.13 se muestran las isothermas de adsorción-desorción para los ocre y arcillas estudiadas.

Según la clasificación original de *Brunauer, Deming, Deming y Teller*^{192,193}, estas isothermas son de *tipo IV*, característica de sólidos con mesoporos. Todas ellas presentan un incremento de la cantidad adsorbida a valores de presiones relativas medias. Este proceso ocurre mediante un mecanismo de llenado de multicapas. Como puede apreciarse en la Fig. II.13 tienen una forma típica llamada bucle de histéresis, en el cual ocurre el proceso de llenado de sus poros con el líquido condensado del gas de nitrógeno (adsorbato) a una presión inferior a la de saturación de vapor. Además, estas isothermas presentan un tipo de histéresis H3, relacionadas con sólidos que presentan agregados de partículas en forma de placas paralelas, dando lugar a poros con forma de rendijas. Por otro lado, teniendo en cuenta este tipo de isothermas (tipo IV) se aplicó la transformada lineal del método BET para determinar la superficie específica de estos ocre y arcillas. Los valores obtenidos se recogen en la Tabla II-8. En esta misma tabla, a modo de comparación, se han recogido los valores de área superficial externa, los tamaños, volúmenes de poro calculadas mediante el método de Barret-Joyner y Halenda (BJH). Es preciso tener en cuenta que las esmectitas poseen un área externa e interna (superficie interlamilar) que no es posible medir mediante el método BET¹⁸¹. El dato ofrecido por esta técnica corresponde únicamente al área externa, y por ello, los valores dados suelen ser bajos para una esmectita, que suele tener entre 80-300 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

De acuerdo con esta Tabla II.8, se observa que las sepiolitas (P, P400, PS9), atapulgita (AT) y la bentonita BC son las que presentan mayores superficies específicas, mientras que los caolines K1 y K501, junto con el ocre rojo, tienen los valores más bajos. El área superficial externa no coincide con la BET por lo que, según literatura¹⁹⁴, mediante la diferencia de ambas se puede obtener el área asociada a los microporos ($d < 2 \text{ nm}$). Por lo tanto, se puede deducir que los caolines presentan escasos microporos y las sepiolitas, atapulgitas, ocre amarillo y bentonita BC tienen gran cantidad de ellos. Estos valores se confirman mediante el estudio del método t^{195} (basado en la comparación de la cantidad absorbida a diferentes presiones relativas con un patrón no poroso y es una representación de volumen absorbido versus espesor t de la

capa adsorbida) y con la distribución de poros representada en la Fig. II.14. Finalmente, el tamaño medio de poro es bastante parecido dentro de un mismo grupo. Así, los ocreos oscilan entre 12 y 17 nm, los caolines entre 18-21 nm, las bentonitas, sepiolitas y atapulgita en torno a 15-17 nm. El valor más pequeño lo presenta la arcilla BC.

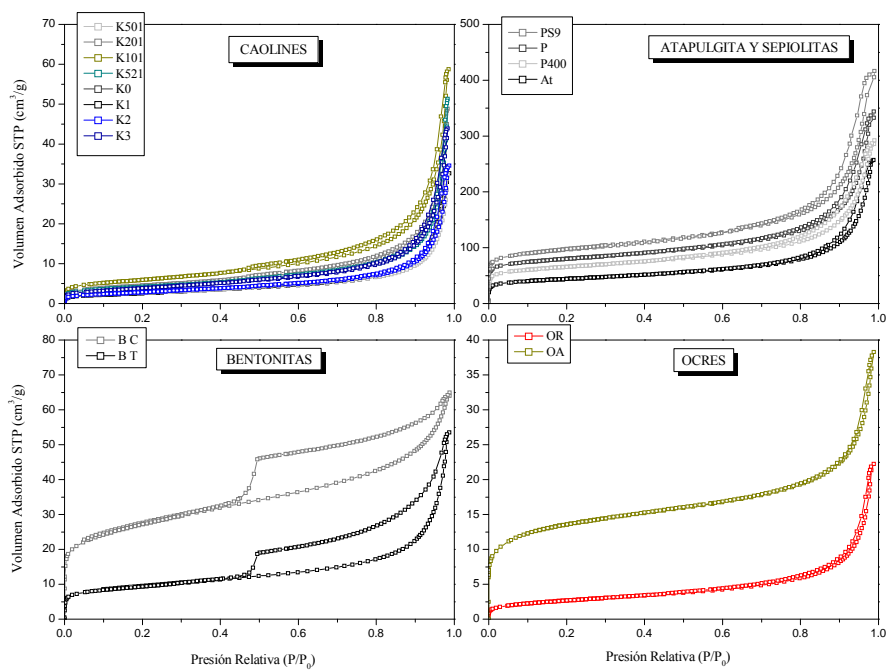


Fig. II.13 Isotermas de adsorción-desorción a 77.3 K de los ocreos y arcillas estudiados. El volumen adsorbido se expresa en condiciones estándar de temperatura y presión (siglas en inglés STP).

Tabla II.8 Parámetros texturales de los ocreos, caolines, bentonitas, atapulgita y sepiolitas, obtenidos a partir de la rama de adsorción.

ARCILLAS	MUESTRAS	Área Superficial BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Área de Mesoporos ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volumen Poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Tamaño Poro (nm)
OCRES	OA	43.08	13.87	0.041	11.9
	OR	9.47	7.31	0.032	17.4
CAOLINES	K0	13.71	9.87	0.051	20.7
	K1	9.75	9.60	0.048	20.2
	K2	10.53	9.94	0.051	20.6
	K3	14.06	13.72	0.065	18.2
	K201	15.62	14.33	0.068	18.9
	K521	14.34	13.13	0.079	23.1
	K501	9.60	8.75	0.047	21.7
	K101	22.66	18.79	0.086	18.2
BENTON.	BC	89.41	35.78	0.065	7.3
	BT	31.47	18.08	0.072	15.9
ATAPULG.	AT	142.4	77.52	0.345	17.8
SEPIOLITAS	P	251.2	110.76	0.434	15.7
	P400	209.3	98.37	0.370	15.0
	PS9	308.6	140.09	0.524	15.0

Las arcillas suelen presentar una gran heterogeneidad porosa debido a impurezas, presencia de distintas fases cristalinas, rugosidad superficial, etc.¹⁹⁶, por ello, se ha elegido para evaluar la distribución de mesoporos el método BJH¹⁹⁷, ya que este método enseña de una forma más descriptiva el proceso de llenado de mesoporos.

En la Fig. II.14 se presentan la distribución de mesoporos determinada a partir del método BJH en la rama de adsorción. En esta figura se puede observar que son muestras mesoporosas ($2 > d > 50$ nm) y que tanto los caolines como las sepiolitas y la atapulgita muestran más de un tipo de poro. Además, los caolines, los ocre y la bentonita BT son poco porosos, al contrario de las sepiolitas (SP400, SP y SP9), la atapulgita y la bentonita BC que presentar una mayor porosidad. La gran amplitud de los picos en todos los gráficos confirma la existencia de estructuras porosas heterogéneas y desordenadas. Otro factor a destacar, es la caída de las curvas en el primer tramo, donde en las sepiolitas, la atapulgita, la bentonita BC y el ocre amarillo se pueden intuir la existencia de microporos, como se comentó por los datos obtenidos en la Tabla II.8.

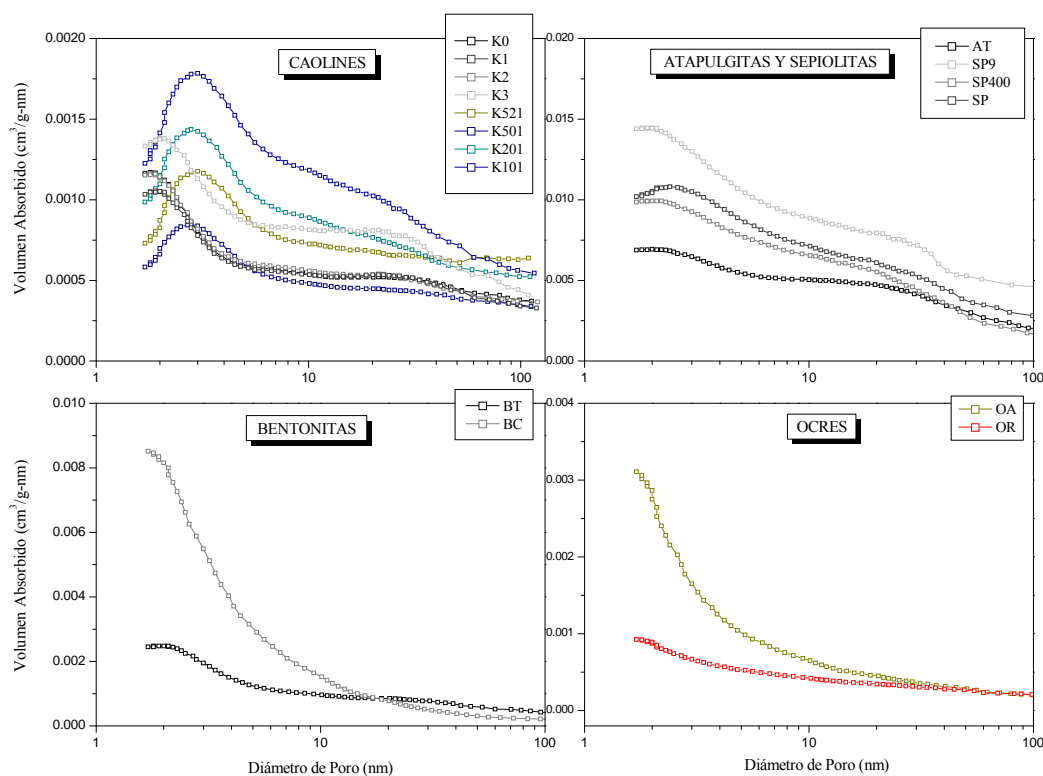


Fig. II.14 Distribución del tamaño de poros obtenido a partir de la rama de adsorción mediante el método BJH de los ocre y arcillas.

II.1.3.I.vii. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Mediante esta técnica fue posible observar la variedad de formas que presentan las arcillas y ocre de estudio. En la Fig. II.14, 15, 16 y 17 se muestran las micrografías MEB de los caolines, bentonitas, atapulgitas-sepiolitas y ocre, respectivamente.

a) Caolines

Esta secuencia de micrografías corresponde a los caolines (K0, K1, K2, K3, K101, K521, K501, K201), donde se puede apreciar la característica estructura laminar con forma de hexágonos más o menos regulares. En algunos casos se observan también formación de aglomerados con alto grado de orientación, sin embargo, los tamaños de partícula son pequeños y están de acuerdo con lo observado en la Tabla II.7. Por otro lado, en la micrografía K101 se observa algún tipo de impureza con forma acicular. Como se ha comentado en apartados anteriores, es posible que exista mezcla de haloisita-caolinita ya que la estructura de la haloisita suele ser fibrosa¹.

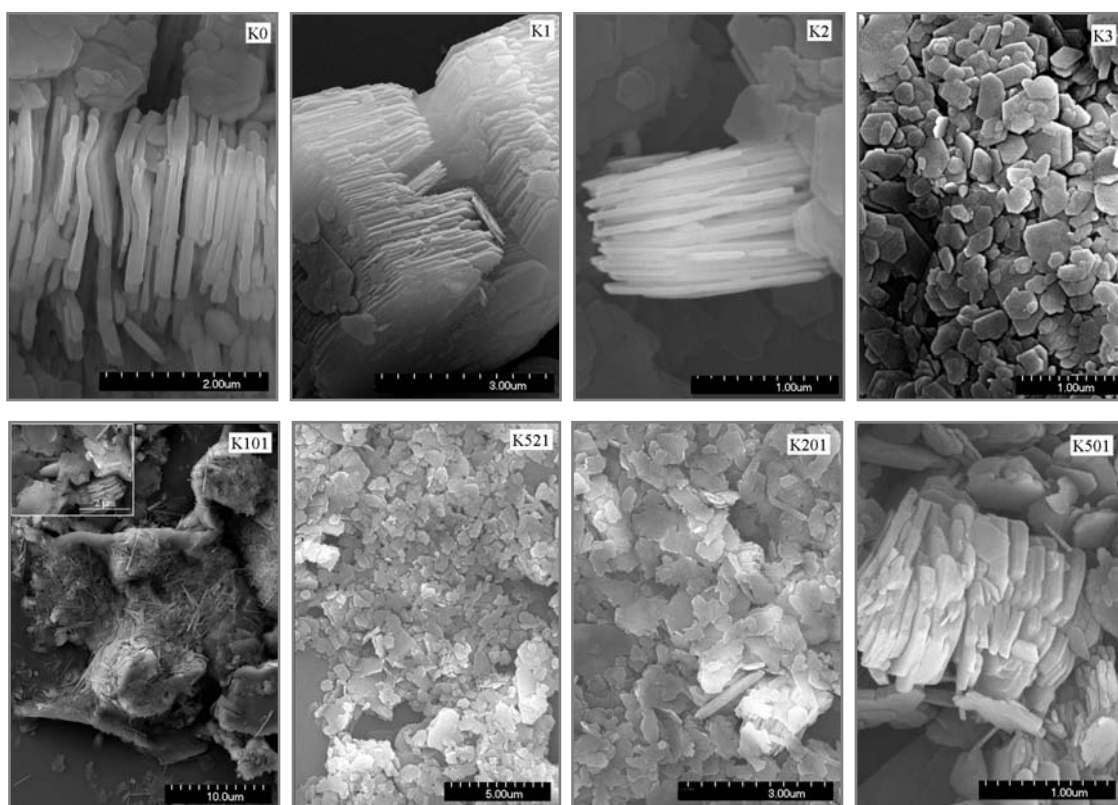


Fig. II.15 Micrografías MEB de caolines.

b) Bentonitas

En la Fig. II.16 se muestran las micrografías MEB de las bentonitas. Ambas arcillas, BC y BT, muestran un gran aglomerado con presencia de poros, de estructura amorfa y homogénea, además se aprecia que BC es más porosa que BT, corroborando lo que se observó mediante adsorción de nitrógeno.

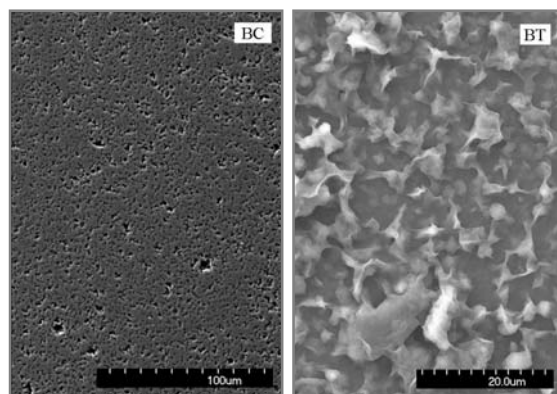


Fig. II.16 Micrográficas MEB de bentonitas.

c) Atapulgita y sepiolitas

En las micrográficas de la Fig. II.17 se observa la estructura fibrosa y el bajo grado de ordenación de estas arcillas. Además, no son apreciables diferencias entre sí. El diámetro de las fibras se encuentra en torno a 100 nm y la longitud entre 2000-4000 nm.

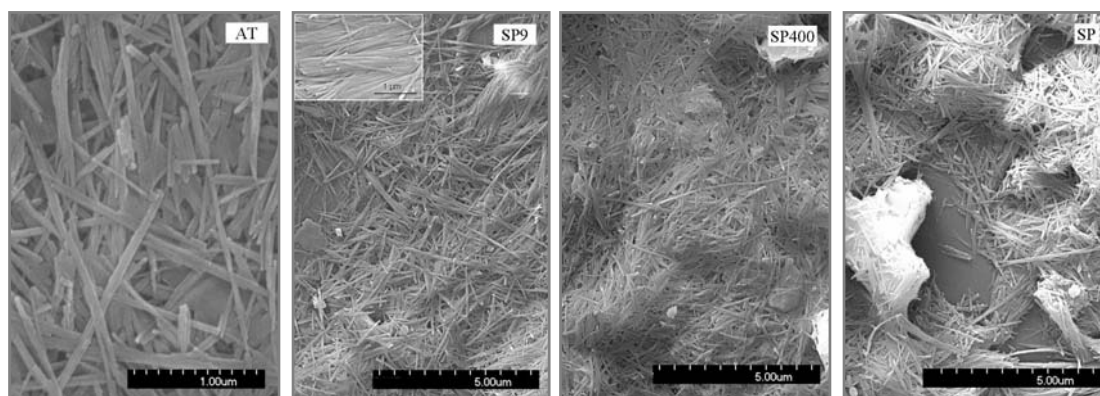


Fig. II.17 Micrográficas MEB de la atapulgita y las sepiolitas.

d) Ocre

Finalmente, en la Fig. III.18 se muestran las micrográficas del ocre rojo y el ocre amarillo, respectivamente. El ocre OR presenta partículas bien diferenciadas con una morfología esférica y con tamaños comprendidos entre 200 y 250 nm. Sin embargo, en el OA podemos apreciar la estructura fibrosa del óxido ferroso. La longitud de estas fibras es de 600 nm y el diámetro es de 150 nm. El detalle de la micrografía del OA muestra que en algunos casos las fibras presenta una morfología estrellada en uno de sus extremos.

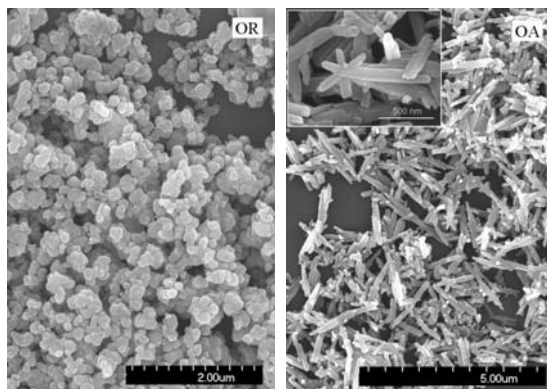


Fig. II.18 Micrografías MEB de los arcillas y ocre estudiados.

II.1.3.II. Ligantes sólidos y líquidos

Los ligantes utilizados en la antigüedad eran muy variados, desde aceite de linaza, goma arábica, clara de huevo o incluso “el espíritu del vino”¹⁹⁸. La función de los ligantes son varias. Una de ellas es mejorar el poder adhesivo de la barbotina al soporte de vidrio, ayudan a la obtención de una capa uniforme, sin fisuras ni grietas, ya que son capaces de regular la velocidad de evaporación del agua.

Hay que tener en cuenta que hoy en día, en la industria cerámica posiblemente los ligantes más utilizados son los compuestos orgánicos como la carboximetilcelulosa (CMC), seguidos de la dextrina o polisacáridos tipo glucosa, resinas, extractos de lisina, etc. Sin embargo, no se tiene conocimiento de que en la época medieval se utilizara la celulosa como agente aglomerante.

En resumen, los ligantes en esta tesis han sido:

- Goma arábica (Pelikan),
- Etanol al 99 % (MERCK) a modo de “espíritu del vino”.
- Vinagre de vino preparado de forma natural a partir del vino.
- Clara de huevo, preparada de forma natural.
- Almidón de patata en polvo (Merck, 99%).

La clara de huevo y el almidón de patata, a diferencia de los demás ligantes, son productos sólidos. Por ello, fue necesario utilizar, en estas mezclas, agua destilada para formar una pasta manejable con pincel. Previo a realizar la mezcla con agua se homogeneizaron los polvos en una agitadora y posteriormente se añadió agua y se mezcló durante unos minutos con una espátula. Además, de todos ellos, el único que ha necesitado una preparación previa ha sido la clara de

huevo. Inicialmente, se ha separado la yema de la clara. Ésta se ha secado en una estufa a 50 °C. Posteriormente, se ha molturado en un mortero de ágata y se ha tamizado por debajo de 50 µm.

II.2. PREPARACIÓN DE LAS BARBOTINAS. CONCENTRACIONES. REOLOGÍA

Como se ha comentado anteriormente, la barbotina es una mezcla física de varios componentes de los cuales, los principales son una sal de plata, ocre o arcillas, aditivos (goma arábica, clara de huevo, almidón de patata) y agua.

II.2.1. COMPOSICIÓN

II.2.1.i. Relación AgNO₃/Arcilla

Previamente, se ha estudiado la relación AgNO₃/arcilla que más interesaba para obtener unos resultados colorimétricos óptimos. De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada de los tratados antiguos más relevantes^{99,100}, las relaciones utilizadas fueron 1:3, 1:6, 1:9. En este trabajo, además se ha añadido la relación 1:1. Finalmente, la relación elegida ha sido la 1:3 de AgNO₃/arcilla, como se verá en el siguiente capítulo de resultados (Tabla II-10).

Tabla II.10 Relaciones AgNO₃/arcilla utilizadas en esta tesis.

Relaciones	AgNO₃	Arcilla
<i>I</i>	1	1
<i>II</i>	1	3
<i>III</i>	1	6
<i>IV</i>	1	9

Una vez elegida la relación AgNO₃/arcilla, se ha ido variando el tipo de arcilla, el tipo de aglomerante y el tipo de diluyente, al mismo tiempo que se han estudiado distintas proporciones de éstos últimos.

II.2.1.ii. Distintos tipos de arcilla y ocre

Utilizando la relación 1:3 de AgNO₃/arcilla, se realizó el estudio de color variando el tipo de arcilla u ocre mencionados. En un estudio preliminar sobre la influencia del tipo de arcilla en la coloración final¹⁹⁹, se utilizó la goma arábica como aglomerante. La composición de la mezcla fue la misma para todas las piezas de vidrio:

- 16 % de AgNO₃.
- 48 % de arcilla u ocre.
- 36 % de goma arábica.

II.2.1.iii. Relación AgNO_3 /ligante

En un segundo estudio, se ha variado el tipo de aglomerante y diluyente utilizado en la mezcla, para ello, se efectuaron distintas composiciones manteniendo la relación 1:3 de AgNO_3 /caolín constante. Estas composiciones están registradas en la Tabla II.11. Se han considerado aglomerantes los compuestos sólidos (la goma arábica, el almidón y la clara de huevo) y diluyentes los líquidos (el agua, el vinagre de vino y el etanol).

Tabla II.11 Composición de las distintas barbotinas preparadas con una relación 1:3 AgNO_3 /caolín y variando el porcentaje del ligante utilizado.

Tipo de Ligante	AgNO_3 (%)	Caolín K1 (%)	Ligante (%)
Vinagre de vino	15	45	40
	14	41	45
	11	33	56
	9	28	63
	8	23	70
	6	17	77
	3	8	89
Etanol	11	33	56
	9	28	63
	8	23	70
	6	17	77
	3	10	87
Almidón de patata (+ H_2O)	12	35	53
	8	25	67
	7	19	74
	5	17	78
	4	12	84
	3	8	89
Clara de huevo (+ H_2O)	12	35	53
	9	28	63
	8	25	67
	7	19	74
	5	17	78
	3	8	89
Goma Arábica	46	38	15
	34	55	11
	30	65	10
	26	71	9
	21	85	7
	14	82	5

II.2.2. HOMOGENEIZACIÓN

Todas las barbotinas se prepararon de la misma manera. Primero, se pesaron en un granatario y se mezclaron los polvos en una mezcladora durante 2 horas. Posteriormente, se añadió goma arábica o el diluyente a estudiar en cada caso (vinagre de vino, etanol, clara de huevo o almidón de patata) y se procedió a homogeneizar la mezcla final con una espátula hasta conseguir la consistencia apropiada.

II.3. MÉTODOS DE APLICACIÓN: PINCEL Y DIP-COATING

Una vez preparadas las barbotinas, éstas se aplicaron sobre una de las caras del vidrio utilizando un pincel o mediante la técnica dip-coating.

Pincel

Siguiendo las mismas aplicaciones realizadas por los antiguos se ha utilizado el pincel como herramienta para aplicar la barbotina inicial. Los pinceles que utilizaban los artistas vidrieros eran muy variados dependiendo del tipo de contraste que querían plasmar en sus creaciones (profundidad, perfilar, difuminar, etc). Generalmente el artista suele utilizar el que mejor se adapte a sus necesidades.

De acuerdo con las conversaciones con D. Luis García Zurdo, restaurador de las vidrieras de la Catedral de León, todos los vidrios se han pintado utilizando un pincel de tejón, que se caracteriza por absorber gran cantidad de agua y pigmento, propiedades que lo hacen apropiado para superponer finas películas de pintura y realizar veladuras¹.

Dip-coating

Una vez encontrada la mezcla adecuada, se ha llevado a cabo el método de dip-coating. Este método se refiere a la inmersión de un sustrato dentro de un recipiente ocupado con una mezcla para obtener un recubrimiento superficial. Generalmente está constituido por tres etapas:

- Inmersión: velocidad que emplea para sumergirse totalmente la pieza en la mezcla.
- Permanencia: Tiempo que transcurre sumergido.
- Retroceso: velocidad de subida en la que la pieza emerge de la mezcla.

En la Tabla II.12 se resumen las condiciones en las que se ha realizado el método dip-coating:

Tabla II.12 Condiciones experimentales del método dip-coating.

ETAPAS	VELOCIDAD Y TIEMPO (mm/s), (s)
Inmersión	50
Permanencia	5 s
Retroceso	10

Para cada una de las barbotinas preparadas se pintaron tres vidrios de las mismas dimensiones ($10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$) y peso ($\approx 0,5 \text{ g}$) con cada composición diferente de barbotina. El resultado dado por las distintas técnicas corresponde a una media de las tres piezas.

¹ La *veladura* es una técnica que se utiliza en pintura para suavizar los tonos de los colores o para darles efectos de volumen o brillos. Consiste en aplicar sobre un fondo ya pintado una capa fina de pintura muy diluida para difuminar la del fondo, consiguiendo que las capas superiores trasluzcan las capas inferiores, y dando lugar a efectos cromáticos que no podrían resolverse mediante pintura opaca.

II.4. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Después de depositar una capa constituida de iones plata en la superficie del vidrio, para promover la difusión de iones plata hacia el interior y producir el intercambio iónico con los iones alcalinos del vidrio, es necesario realizar un tratamiento térmico. Por ello, las piezas de vidrio han sido sometidas a un determinado programa térmico próximo a la temperatura de reblandecimiento (T_R) del vidrio en cuestión. Según la Tabla II.2 vemos que la T_R es muy similar para todos ellos, por este motivo el programa térmico que se ha realizado para todos los vidrios es el mismo y está definido en la Fig. II.20. Este tratamiento se ha llevado a cabo en un horno eléctrico (mufla) en atmósfera de aire. Se han elegido tiempos largos para obtener perfiles de difusión profundos y un mayor número de nanopartículas de plata para poder así ser medidos mediante microsonda electrónica SEM-EDS y microscopía TEM, respectivamente.

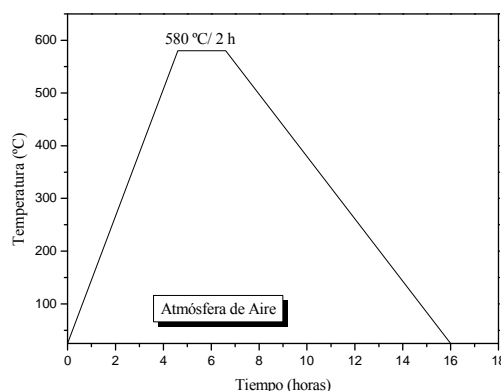


Fig. II.19 Diagrama de temperatura y tiempo definido para todos los vidrios empleados en atmósfera de aire.

Una vez finalizado el tratamiento térmico, las piezas son lavadas con agua destilada para retirar el residuo final que queda cuando se ha efectuado el intercambio iónico. En algunos casos, este residuo se ha recogido y analizado. Finalmente, se secan en una estufa a 50 °C y se guardan en un desecador para realizar las medidas correspondientes. Los colores obtenidos están dentro de la tonalidad amarillo, pálidos a ámbar, dependiendo de las distintas variables ya comentadas y el color obtenido está repartido homogéneamente por toda la muestra de vidrio.

II.5. PRUEBAS BACTERICIDAS Y FOTOCATALÍTICAS

Los vidrios obtenidos podrían presentar una actividad bactericida alta debido al intercambio iónico producido con plata durante el tratamiento térmico, como fue expuesto en la parte de la Introducción. Por ello, se realizó un estudio de la actividad bactericida de los vidrios pintados con plata después del tratamiento térmico. Además a estos vidrios se les depositó TiO_2 para formar anatasa y poder obtener una función fotocatalítica. También se realizó este estudio

como a continuación se comentará. En ambos casos, ensayos bactericidas y fotocatalíticos, el vidrio utilizado fue el PSO.

II.5.1 ENSAYOS BIOCIDAS

Las dimensiones de estos vidrios fueron de 76 x 26 x 1 mm³. La barbotina empleada se preparó a partir de una mezcla 1:3 de AgNO₃ y arcilla K1 con goma arábica. La deposición de la barbotina sobre el vidrio se efectuó mediante inmersión (dip-coating) a una velocidad de inmersión de 50 mm/min por ambas caras y sobre una superficie de 50 x 26 mm². Estos vidrios fueron tratados a 560 °C durante 2 horas.

Para medir la eficacia bactericida del vidrio sin tratar y de los vidrios con plata se llevó a cabo mediante la formación de biofilms de tres cepas distintas: *Staphylococcus aureus* 15681 (formadora de biofilm), *Escherichia Coli* DH5a (no formadora de biofilm) y *Pseudomonas aeruginosa* 67 (formadora de biofilm) y *Paul* (no formadora de biofilm). Estas cepas fueron escogidas por los numerosos microorganismos que existen actualmente que producen infecciones de legionela u otras desarrolladas en hospitales causando bacterias resistentes a las medicinas.

De forma más explícita se ha desarrollado en el Apartado III.8.

II.5.2 ENSAYOS FOTOCATALÍTICOS

Para obtener un vidrio con propiedades autolimpiables, se ha serigrafiado sobre la superficie una capa de TiO₂ comercial y posteriormente, se ha llevado a cabo un tratamiento térmico a 550 °C durante 2 horas. Este tratamiento térmico tiene la función de fijar esta capa al vidrio y de transformar la fase rutilo a anatasa. Estos ensayos se realizaron sobre el vidrio PSO incoloro, utilizado como referencia, y sobre el mismo vidrio con amarillo de plata (VPSO-Ag).

El test de actividad fotocatalítica se realizó mediante el estudio de la degradación de una disolución de naranja de metilo.

Igualmente que en la sección anterior, se ha desarrollado de manera más explícita en el Apartado III.8.

II.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización empleadas tanto para los materiales de partida (arcillas, óxidos, etc.) como para los vidrios con Amarillo de Plata, condiciones de registro y preparación de la muestra se exponen a continuación. Conjuntamente, todas estas técnicas han sido desarrolladas de manera más amplia en el Anexo II.

II.6.1. Fluorescencia de RX

El análisis químico, tanto de los vidrios incoloros base como de las arcillas, se ha abordado por Fluorescencia de RX en un espectrómetro *MagiX* de *Philips* que trabaja con una potencia de 2.4 kW, y un ánodo de rodio. La determinación cuantitativa se lleva a cabo mediante la aplicación IQ⁺ de un software de *Panalytical-Philips* mediante curvas de calibración propios. La muestra se ha preparado en forma de perla con 0.300 g de material fundidos con 5.5 g de Li₂B₄O₇ en crisol de platino y perladora automática.

II.6.2. Difracción de RX

Se realizó un estudio completo de agregado orientado para determinar el mineral que constituye la arcilla, ya que estos minerales de arcilla pueden presentar coincidencia en los picos de difracción. Principalmente, se aplicó a los caolines y a las bentonitas, por ser las más sensibles a presentar orientación. El estudio del agregado orientado consistió en:

- Agregado orientado (AO). El método utilizado para inducir orientación en las arcillas fue realizar una suspensión en agua destilada en un tubo de ensayo, centrifugar y depositarlo en un portamuestras de vidrio. Son secadas al aire a temperatura ambiente.
- Agregado orientado solvatado con etilenglicol (AO+EG). Mismo procedimiento y se añade una gota de EG. Esta técnica sirve para identificar minerales hinchables (esmeclitas, vermiculitas).
- Agregado orientado con tratamiento a 550 °C (AO+550). Los agregados orientados fueron tratados a 550 durante 2 horas.

En el estudio del agregado orientado se observa el difractograma de RX el desplazamiento de las reflexiones basales 00l (l = 1, 2, 3,...). En la Tabla II.1 se resume el desplazamiento basal 001 al aplicar los distintos tratamientos:

Tabla II.1 Resumen del efecto sobre los espaciados basales de los distintos minerales al aplicar los tratamientos mencionados.

FASE	Espaciado Basal (d ₀₀₁) (Å)			
	Polvo	AO	AO+EG	AO+550
Caolinita	12	7.1	7.1	Desaparece
Clorita	12	7.1	7.1	7.1
Esmectita	12-15	14-15	17	10

Para el caso del agregado secado al aire de la caolinita, la reflexión 001 aparece a 7 Å. Cuando se trata a 550 °C, la fase caolinita se destruye y desaparece esta reflexión. Muchas veces, el caolín puede contener fase de clorita, cuyas reflexiones basales coinciden con las de la caolinita. Mediante este tratamiento térmico se puede observar si hay clorita, ya que la reflexión 001 aparece a 7 Å. En cuanto al agregado orientado de las esmeclitas, la reflexión 001 aparece

entre 12-15 Å. Se desplaza a 17 Å cuando es solvatado con EG, ya que estas moléculas de gran tamaño se sitúan en el espacio interlaminar rodeando los cationes y aumentando el espaciado de la celdilla unidad. Por último, cuando se calcina la muestra a 550 °C, se elimina el agua interlaminar reduciendo el espaciado de la celdilla y desplazando la reflexión 001 a 10 Å.

El estudio mineralógico se ha efectuado mediante un difractómetro de la compañía Siemens modelo D5000 (Karlsruhe, Alemania) con un generador Kristallofex 710. El equipo está acoplado a un ordenador con el programa Diffract Plus EVA (v. 6.0) (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Alemania), por el que se realiza el control y la adquisición de datos. Los difractogramas se registraron con una radiación CuK_α ($\lambda = 1.5418$ Å) y con un monocromador de grafito secundario. Las condiciones de registro de voltaje fueron de 40 kV y 30 mA de intensidad de corriente. Se ha llevado a acabo el método de análisis de polvo cristalino, en modo de reflexión plana con geometría Bragg-Brentano [²⁰⁰]. Los picos de difracción obtenidos se han comparado con el fichero JCPDS (*The Joint Committee of Power Diffraction Standards*).

El programa de barrido empleado fue distinto para muestras desorientadas y orientadas. En la Tabla II.2 se especifican las mismas:

Tabla II.2 Programa de barrido para muestras desorientadas y orientadas.

	DESORIENTADAS	ORIENTADAS
Intervalo angular (2θ)	2 - 64	2 - 36
Tamaño de paso (°)	0.05	0.05
Constante de tiempo por paso (s)	1.5	1.5
Rotación portamuestras (rpm)	30	0

II.6.3. Análisis Químico

El análisis químico cuantitativo del estudio de lixiviación de plata de los vidrios con Amarillo de Plata fue realizado mediante espectroscopía de absorción atómica con espectrómetro de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), empleando un equipo de análisis multielemental de la casa Termo Jarrell Ash, modelo IRIS ADVANTAGE, con sistema de visualización axial y óptica auxiliar para una visión radial. La longitud de onda de la radiación absorbida fue la específica del elemento a analizar, la plata ($\lambda = 338/328$). La intensidad de la radiación a esa longitud de onda específica es proporcional a la cantidad del elemento en la muestra.

II.6.4. Espectroscopía UV-VIS

El estudio de absorción óptica de los vidrios incoloros y con Amarillo de Plata se realizó se llevó a cabo en un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 40. En todos los espectros se realizó un barrido completo entre 300-1100 nm a una velocidad de 240 nm/min.

II.6.5. Espectroscopía IR-ATR

La espectroscopía IR se ha utilizado en esta tesis con el objeto de determinar y comparar con otras técnicas (Raman y RMN) las unidades estructurales Q que componen la estructura vítrea de cada una de las muestras obtenidas después del tratamiento térmico. Para ello, se registraron espectros de Espectroscopía IR de Reflexión Total Atenuada (*Attenuated Total Refence*) de los vidrios en un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier modelo Perkin Elmer 1760X. Los vidrios fueron analizados en forma de pieza. Los espectros se registraron en el intervalo $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. En cada espectro se realizaron 10 barridos, con una resolución de 4 cm^{-1} . Previo al análisis de la muestra se realiza la sustracción del *background* para eliminar posibles interferencias en ambos modos.

II.6.6. Espectroscopía Raman

La técnica de espectroscopía Raman nos ha aportado información estructural mediante la identificación de las unidades Q que componen la estructura vítrea. Los espectros Raman fueron obtenidos en un espectrómetro *In Via* marca Renishaw unido a un microscopio Leica. Para enfocar y seleccionar el área de análisis se utilizó un objetivo de 50x que originaba un spot de láser de 5 nm. La línea de excitación empleada fue la 514.5 nm producida por un láser de Ar^+ . La potencia de salida del láser fue de 25 mW, incidiendo sobre la muestra 2.5 mW. El intervalo de frecuencias analizado fue entre $100\text{ y }1300\text{ cm}^{-1}$. Cada espectro fue acumulado 20 veces y un tiempo de integración de 10 s. Todos los análisis se realizaron por duplicado en cada zona.

II.6.7. Espectroscopía RMN

La Espectroscopía RMN se ha empleado para analizar la estructura de los vidrios utilizados. Las medidas de resonancia magnética nuclear se realizaron de los cinco vidrios utilizados en esta tesis, previamente molturados.

Las medidas se realizaron en un espectrómetro Infinity plus a 400 MHz. Todas las medidas se llevaron a cabo a 295 K con campo magnético externo de 9.4 T. El espectro fue obtenido después de una excitación de $\pi/2$ ($3.5\text{ }\mu\text{s}$) e intervalos entre acumulaciones sucesivas de 60 s. El muestreo de la señal de RMN fue realizado con un tiempo de retardo de 0.2 y $4\text{ }\mu\text{s}$ para analizar el espectro completo (2.5 MHz) y la transición central (6 KHz).

II.6.8. Termogravimetría (TG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD)

El estudio térmico de las arcillas y los ligantes se ha llevado a cabo en un equipo *Pyris 1* TGA y DTA 7 de la empresa Perkin-Elmer. Las condiciones de medida se efectuaron a una velocidad de calentamiento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, utilizando como muestra de referencia la alúmina. El portamuestras utilizado fue de platino.

II.6.9. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Mediante Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM* o *Scanning Electron Microscopy*) se realizaron estudios del perfiles de difusión del ion plata y los iones alcalinos (Na^+ , K^+) hacia el interior del vidrio, y se observó la forma de las distintas arcillas y ocre de estudio.

Las muestras se someten a un proceso de metalización mediante evaporación y deposición en vacío de una capa de oro de grosor menor de 5 nm. De esta manera, las muestras se hacen conductoras. La preparación de las arcillas y ocre para la observación de su morfología fue la siguiente. Una pequeña parte representativa del polvo fue dispersada en agua destilada. Se deja sedimentar las partículas mayores y se recoge una gota de la suspensión sobre una lámina de colodión. Esta preparación ayuda a orientar las partículas a lo largo de las secciones basales para una mejor observación de la muestra. Posteriormente, son sombreadas con una finísima película de oro, adherida en vacío por un filamento incandescente bajo la influencia de un fuerte campo eléctrico.

Se utilizó el microscopio de emisión de campo (FE-SEM) *Hitachi 4700* con sistema de microanálisis WDS-EDX y con un poder de resolución de 7 nm y que permite profundidades de campo del orden de 50 nm. El voltaje de aceleración que trabajó normalmente fue 20 kV. El equipo tiene acoplado un espectrómetro EDX Noran.

II.6.10. Microscopía de Transmisión (MET)

A partir de la Microscopía Electrónica de Transmisión (*MET* o *Transmisión Electron Microscopy*) se realizó la observación de las partículas coloidales de plata inmersas en la red vítrea.

En este trabajo se ha empleado la técnica de la réplica de una superficie de fractura reciente. Para obtener esta réplica las muestras fueron previamente atacadas con HF durante 5 s y una vez secas se las depositó una capa de grafito que fue la réplica observada en el microscopio. El equipo utilizado fue el H-120 de microscopía electrónica de transmisión, con una resolución de 1.5 nm a 15 kV, con una variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 125 kV. El voltaje de trabajo fue de 125 kV.

II.6.11. Porosimetría de Adsorción de Nitrógeno

Mediante la adsorción de nitrógeno se ha tenido conocimiento de la naturaleza y comportamiento superficial de las arcillas y ocre.

En este trabajo se ha utilizado un equipo Micromeritics (US) Tristar. Las muestras han sido previamente desgasificadas a 120 °C durante 18 horas bajo vacío de 10^{-6} Torr y posteriormente se ha determinado la adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura de 77.3

K la cual corresponde con la de ebullición del nitrógeno líquido. El intervalo de presiones relativas (P/P^0 ; P es la presión de vapor y P^0 es la presión de saturación del N_2) analizado ha sido entre 0 y 0.999 con el fin de determinar tanto los valores de superficie específica como los de porosidad y tamaño de los poros. A partir de los resultados texturales obtenidos por las isothermas de adsorción-desorción se ha calculado la superficie específica mediante el método BET, el área superficial externa los tamaños, volúmenes de poro y la distribución del tamaño de poros se ha determinado mediante el método de Barret-Joyner y Halenda (BJH).

II.6.12. Tamaño de partícula por dispersión láser

Esta técnica se ha utilizado para conocer la distribución del tamaño de las partículas de las arcillas y ocre que componen esta tesis. El equipo de granulometría por dispersión láser utilizado en este trabajo es un Mastersizer S Ver. 2.18. Las medidas se han efectuado por vía húmeda. Las partículas se han suspendido en agua y dispersado con Dolapix.

II.6.13. Plasticidad-Método del Diagrama de Casagrande

La determinación del límite líquido de las arcillas se llevó a cabo mediante el aparato de Casagrande (Fig. II.20) que consiste en una cuchara de aleación de cobre, unida a un dispositivo que controla la caída sobre un soporte duro. El procedimiento experimental para realizar esta medida está descrito en la norma española UNE 103-103-94²⁰¹.

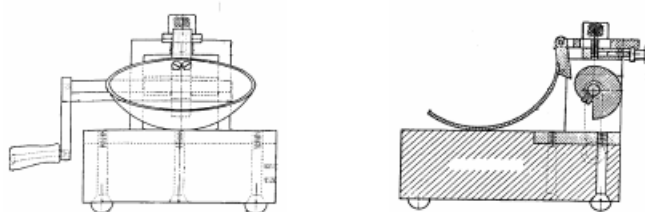


Fig. II.20 Aparato de Casagrande para obtener el límite líquido.

Inicialmente, se pesaron 200 g de arcilla y se añadió agua destilada. Seguidamente, se amasó con espátula hasta conseguir una masa homogénea. Esta pasta permaneció 24 horas en una cámara húmeda para homogeneizar la humedad en toda la muestra. El proceso de medida del límite líquido consiste en depositar una cantidad arcilla húmeda sobre la cuchara normalizada, y realizar un surco con un acanalador normalizado, dividiendo la pasta en dos mitades. Inmediatamente, se deja caer la cuchara los golpes necesarios (comprendidos entre 15 y 35) para que ambas mitades se junten (longitud mínima normalizada de 13 mm). Si se excede o no se llega en el número de golpes comprendidos se añade agua o se deja secar la arcilla. El ensayo se repite hasta obtener una determinación entre 15-25 golpes y otra entre 25-35. Se considera el límite líquido cuando las dos mitades de la arcilla, con un determinado contenido

de humedad, consiguen juntarse a los 25 golpes. El dato del límite líquido puede calcularse si se representa la humedad de la pasta en función del número de golpes. Mediante esta representación se obtiene una línea recta, donde el punto de intersección con la ordenada correspondiente a los 25 golpes proporciona el dato de la humedad.

Además, de este ensayo se realizó la determinación del límite plástico de las arcillas de acuerdo con la norma UNE 103-104-93²⁰². Según esta norma, el límite plástico se determina conformando cilindros de 3 mm de diámetro de la pasta arcilla-agua sobre una superficie lisa hasta que empiecen a agrietarse. La cantidad de humedad que contenga la pasta en este momento define el límite plástico. El dato de la humedad se obtiene por diferencia de pesada. De esta manera, los cilindros obtenidos se colocan en pesasustancias hasta obtener una cantidad mínima de 5 g. Seguidamente, se introducen en una estufa a 110 °C.

II.6.14. Medida de la Viscosidad

El estudio de la viscosidad de las barbotinas se ha realizado mediante un viscosímetro de rotación utilizado fue del tipo Searle cilíndrico de la casa Haake en combinación con un sistema Sensor ME 1700. El equipo está conectado a un software que permite el cálculo directo de la viscosidad en cada medida.

II.6.15. Dilatometría

El equipo utilizado para la determinación de la medida del coeficiente de dilatación (α), la temperatura de transformación (T_g) y la de reblandecimiento (T_R), se llevó a cabo mediante un dilatómetro diferencial Netzsch Gerätebau modelo 402 EP, provisto de un regulador de temperatura Netzsch Gerätebau modelo 410 con soporte de sílice. Las piezas de vidrio fueron cortadas en forma de paralelepípedo con dos de las caras planoparalelas. Las dimensiones son de 15 mm de largo y 5 mm de ancho máximo.

II.6.16. Índice de Refracción

La medida del índice de refracción de los vidrios incoloros y tratados se llevó a cabo mediante un refractómetro Abbe modelo DR-A1, basado en el método de reflexión total.

Las muestras se cortaron en paralelepípedos rectangulares, de dimensiones 25 x 8 x 5 mm³, y cuya superficie de contacto con el prisma secundario fue pulida de forma especular. El líquido de contacto utilizado fue el monobromonaftaleno ($n_D^{20} = 1.63$).

II.6.17. Nanoindentación

En esta tesis se ha empleado la nanoindentación para realizar medidas de dureza y de elasticidad sobre la superficie y en perfil de la fractura del vidrio incoloro y el tratado.

Los experimentos de nanoindentación se llevaron a cabo en un nanoindentor XP con punta de diamante Berkovich como indentador. La carga empleada fue de 1 N y la velocidad de nanoindentación fue a 0.01 nm/s. La resolución de la carga y el desplazamiento del módulo de nanoindentación son 0.1 μ N y 0.1 nm, respectivamente. Para el análisis en superficie de los vidrio se llevaron a cabo 15 indentaciones en zonas aleatorias con 200 μ m de separación entre ellas. Para el vidrio embutido en perfil, se seleccionaron cinco líneas paralelas de 18 indentaciones separadas 5 μ m entre ellas, y 500 μ m entre indentación.

III. Resultados y Discusión



III.1. Estudio de las fases puras de arcilla en la coloración Amarillo de Plata

III.1. ESTUDIO DE FASES PURAS DE ARCILLA EN EL COLOR

En trabajos previos^{199, 203} (ver Anexo II) se ha observado que el contenido de arcillas de distinta variedad en la mezcla argéntica inicial que se aplica sobre la superficie del vidrio, da lugar a diferentes tonalidades amarillas en éste sin variar la concentración de plata. Así, se observó que se obtenían coloraciones más intensas cuando los vidrios eran pintados con arcillas caolínicas. Además, el estudio de la composición química de las distintas arcillas reveló que tanto las impurezas (Fe_2O_3) como las propiedades texturales, tenían un papel importante para que se desarrolle esta coloración en el vidrio.

El objetivo de este apartado, es determinar cómo influyen estos factores en fases puras de arcilla, tipo caolinita, montmorillonita, atapulgita y sepiolita. Estas arcillas han sido escogidas por la variedad en su composición química, forma y tamaño de partícula y distintas superficies específicas. Tal y como se comentó en el apartado Procedimiento Experimental, las arcillas utilizadas han sido las siguientes:

- c) Ogres: OR, OA
- d) Caolines: K0, K1, K2, K3, K501, K101, K201, K521
- e) Atapulgita: AT
- f) Sepiolitas: SP, SP9, SP400
- g) Bentonitas: BT y BC

En este estudio experimental se ha utilizado un único vidrio (MNA) y el tratamiento térmico empleado ha sido el descrito en el apartado experimental.

III.1.1. ELECCIÓN DE LA PROPORCIÓN AgNO_3 /ARCILLA

En la bibliografía de los tratados antiguos, los artesanos medievales plasmaron las recetas que utilizaban para la preparación del **amarillo de plata**. Se indicaba la preparación de la barbotina y las distintas proporciones AgNO_3 /arcilla para realizar la mezcla adecuada. Las proporciones más empleadas eran 1:3, 1:6 y 1:9. En este apartado se ha determinado el color aplicando estas proporciones, además de la 1:1, en el vidrio incoloro MNA y utilizando la arcilla caolínica K1 (Tabla II.3).

III.1.1.1. Espectroscopía UV-Vis

Los vidrios obtenidos después del tratamiento térmico, presentaban variadas tonalidades amarillas en función de la proporción de sal de Ag aplicada (Tabla III.1.1.). Como era de esperar, la coloración más intensa fue la 1:1. La Fig. III.1.1. muestra los espectros de absorción en el intervalo visible realizados para el vidrio incoloro y los vidrios tratados con las distintas proporciones AgNO_3 /arcilla.

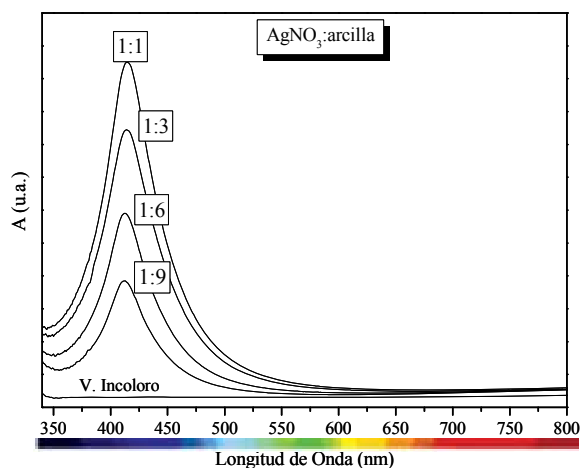


Fig. III.1.1. Espectros de absorción del vidrio incoloro MNA y del vidrio pintado con las proporciones $\text{AgNO}_3/\text{arcilla}$ 1:3, 1:6, 1:9 y 1:1 y tratado térmicamente.

En la Fig. III.1.1. se observa que el vidrio incoloro es totalmente transparente a la absorción visible, mientras que los vidrios tratados presentan una banda entorno a 420 nm. Esta banda aparece como consecuencia de la interacción de la luz con los plasmones de resonancia de la plata (SPR) y, por lo tanto, indica formación y agregación de nanopartículas en la estructura vítrea²⁰⁴, que son las responsables del color amarillo observado.

III.1.1.II. Colorimetría

A partir de los espectros de absorbancia obtenidos, se han calculado las coordenadas de color del espacio CIELab. Los resultados se recogen en la Tabla III.1.1. y en la Fig. III.1.2. se representan las coordenadas CIELab versus la proporción $\text{AgNO}_3/\text{arcilla}$.

Tabla III.1.1. Coordenadas colorimétricas CIELab obtenidas para las distintas proporciones $\text{AgNO}_3/\text{arcilla}$.

MUESTRAS	Proporciones	L*	a*	b*	Visualización Óptica	Vidrios Pintados
Vidrio MNA	0	97.3 ± 0.1	-0.37 ± 0.03	0.23 ± 0.03	Blanco	Transparente
$\text{AgNO}_3/\text{arcilla}$	1:1	88.2 ± 1.1	-5.2 ± 0.4	65.9 ± 5.3		
	1:3	89.1 ± 0.1	-5.2 ± 0.2	56.6 ± 2.2		
	1:6	91.3 ± 0.9	-4.8 ± 0.6	37.9 ± 5.5		
	1:9	91.8 ± 1.1	-4.5 ± 1.9	31.1 ± 8.5		

De la Tabla III.1.1. se observa que los valores de la coordenada L* dan una luminosidad alta, oscilan entre los valores 91-95. Los valores de a* son todos negativos (verde) y los de b*

positivos (amarillo), indican que el color observado se encuentra dentro de la región verde-amarillo del espacio de color CIELab.

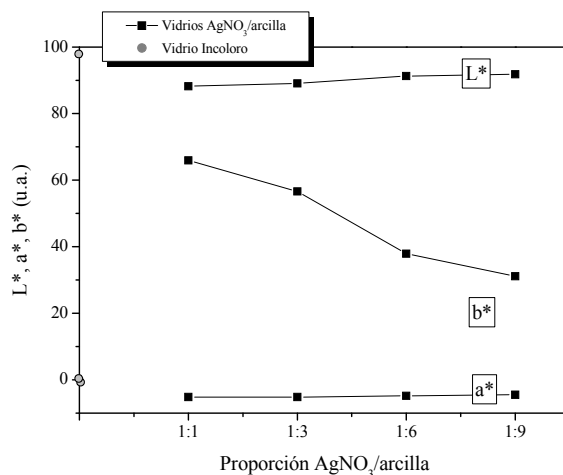


Fig. III.1.2. Representación gráfica de las coordenadas CIELab versus la proporción AgNO₃/arcilla.

La Fig. III.1.2. muestra que al aumentar el contenido en arcilla disminuye el valor de b^* y, al mismo tiempo, aumentan ligeramente L^* y a^* . Como era de esperar, cuanto más se diluye la sal de plata en arcilla, menos color se obtiene en el vidrio. Los antiguos vidrieros utilizaban estas proporciones para obtener colores más claros o más fuertes, para realizar sus trabajos.

En esta tesis, la proporción elegida ha sido la 1:3, que es la que presenta un color amarillo fuerte y con una cantidad de AgNO₃/arcilla manejable para las dimensiones de las piezas de vidrio de estudio.

III.1.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS VIDRIOS OBTENIDOS CON LAS DISTINTAS ARCILLAS PURAS (CAOLINÍTICAS, ATAPULGITA, SEPIOLITAS Y BENTONITAS)

En el capítulo experimental se comentó el estudio de la influencia del tipo de arcilla en el color Amarillo de Plata, se realizaría con las siguientes materias primas:

- Ocres: amarillo (OA), rojo (OR)
- Arcillas puras: caolines (K0, K1, K2, K3, K501, K101, K201, K521), Atapulgita (AT), Sepiolitas (SP, SP9, SP400) y bentonitas (BT y BC).

En la Tabla Tabla III.1.2. se recoge la nomenclatura de cada uno de los vidrios analizados en función del tipo de arcilla utilizada.

Tabla III.1.2. Nomenclatura y denominación de los vidrios pintados en función del tipo de arcilla.

ARCILLAS	MUESTRAS	Vidrios pintados
OCRES	OA	VOA
	OR	VOR
CAOLINES	K0	VK0
	K1	VK1
	K2	VK2
	K3	VK3
	K201	VK201
	K521	VK521
	K501	VK501
	K101	VK101
BENTON.	BC	VBC
	BT	VBT
ATAPULG.	AT	VAT
SEPIOLITAS	P	VP
	P400	VP400
	PS9	VPS9

Tal y como se comentó, con estas arcillas, el nitrato de plata y la goma arábiga se prepararon las correspondientes barbotinas. Una vez aplicadas las distintas barbotinas preparadas con cada una de las arcillas (ver Apartado II.2.1.ii) sobre la superficie, se procedió a tratar térmicamente las piezas a la temperatura de reblandecimiento del vidrio ($T_R = 580\text{ }^{\circ}\text{C}$). Los vidrios obtenidos se caracterizaron ópticamente realizando espectros de absorción y mediante el cálculo las coordenadas colorimétricas CIELab. Para observar los cambios estructurales producidos durante el intercambio iónico se llevó a cabo análisis por espectroscopías Raman y RMN. Por otro lado, se realizaron micrografías de las nanopartículas de plata mediante TEM y un estudio del perfil de difusión del ion plata realizando un barrido del corte transversal de un vidrio desde su superficie hasta varios micrómetros hacia el extremo opuesto. Por último, se determinaron algunos parámetros mecánicos (dureza y elasticidad) mediante nanoindentación de una de las piezas.

III.1.2.1. Espectroscopía UV-Vis

La Fig. III.1.3. muestra los espectros de absorción óptica correspondientes al vidrio incoloro MNA y los distintos vidrios pintados con las fases puras de arcilla (caolines, bentonitas, atapulgita, sepiolitas y ocre) después del tratamiento térmico. Antes del proceso de intercambio iónico que se produce durante este tratamiento, las piezas de vidrio son incoloras y no presentan bandas de absorción en el intervalo visible, como muestra en la Fig. III.1.3. el vidrio incoloro.

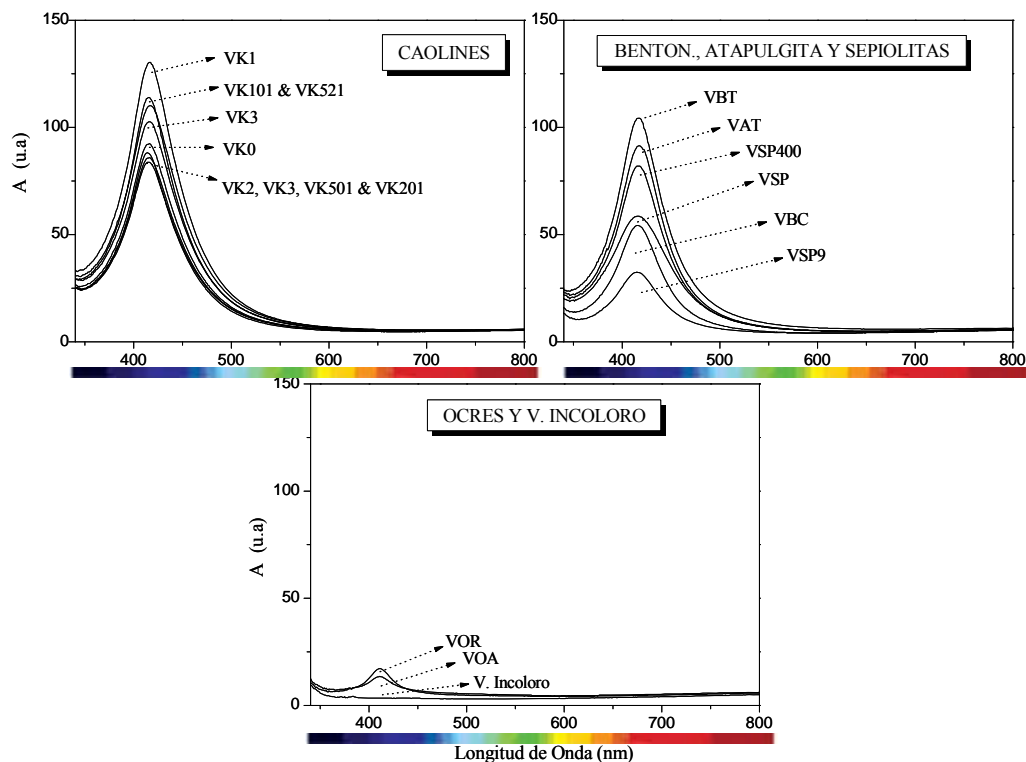


Fig. III.1.3. Espectros de absorción del vidrio incoloro y de los vidrios pintados con los distintos grupos de arcillas (caolines, bentonita, atapulgita, sepiolitas y ocre) y tratados térmicamente.

Durante el tratamiento térmico, se produce la difusión de los iones plata al interior del vidrio, al mismo tiempo que los iones alcalinos difunden al exterior, de esta manera, los iones plata ocupan los huecos dejados en la estructura vítrea por los iones alcalinos. Los oxígenos no puente (NBO) que se han formado por este tránsito de iones, pueden llegar a reducir la plata iónica (Ag^+) a plata metálica (Ag^0) cediéndole un electrón. En la superficie del vidrio se va produciendo color amarillo de mayor o menor intensidad dependiendo del tamaño, concentración y dispersión de los agregados de plata por la red vítrea. Los valores del color (L^* , a^* y b^*) de estos vidrios pintados se recogen en la Tabla III.3. Por otro lado, los espectros de absorción en la zona del visible, ofrecen información de cómo se encuentran las partículas de plata distribuidas por la red vítrea.

En la Fig. III.1.3. se puede observar, que todos los espectros presentan la característica banda a 420 nm asociada a la formación de nanopartículas de plata, como se comentó anteriormente. Los vidrios pintados con lo ocre (VOA y VOR), son los que menos intensidad de esta banda presentan. Tanto las intensidades como el ancho de banda varían con el tipo de arcilla aplicada.

Según el trabajo realizado por Sheng *et al.*²⁰⁵ mediante caracterización óptica y FT-IR de nanopartículas (NP) coloidales, se establece que cuanto menor es el ancho de banda mayor es el volumen de NP distribuidas por el vidrio. De acuerdo con esto, los caolines son los que

deberían tener un mayor volumen de NP, esto se podrá determinar en apartados posteriores mediante MET. Además, si consideramos la teoría de Mie, la aparición de una banda de absorción en los espectros nos indica que las NP coloidales de plata son partículas esféricas.

El espectro óptico de un agregado metálico está gobernado por plasmones de resonancia magnética (SPR = *Surface Plamon Resonance*), que son característicos de la posición y forma de la banda de absorción en el espectro óptico (410-420 nm para la plata). Pueden ser calculados mediante la teoría de la dispersión de la luz Mie²⁰⁶ para partículas esféricas inmersas en un medio dieléctrico. Sin embargo, esta teoría sólo es válida en partículas cuyo radio sea más pequeño que la longitud de onda de la luz incidente ($R \ll \lambda$), que en la mayoría de los casos significa que $R \leq 10$ nm, de esta manera se evitan los efectos de retardo (aproximación cuasiestática). La posición y la forma del pico de absorción de SPR depende de las constantes ópticas de las NP (tamaño, forma y volumen de distribución) y de la matriz dieléctrica, en este caso del vidrio. El tamaño medio de las NP puede ser evaluado a partir del espectro de absorción pero, dada la complejidad de las ecuaciones de Mie, se ha calculado mediante la aproximación realiza por Doyle, ya que es la fórmula más extendida para el cálculo del tamaño de NP²⁰⁵⁻²⁰⁹. Doyle²¹⁰ expuso una teoría donde las partículas coloidales son consideradas una masa de electrones libres, a los que se le aplica la teoría de la dispersión de la luz de Mie de nanopartículas esféricas. Esta teoría se aplicó a un estudio sobre la transformación de centros F de NaCl a coloides. Teniendo en cuenta, la posición y máximo de la banda de adsorción y la anchura a mitad de altura (FWHM = *Full Width at Half-Maximum*), se puede realizar un cálculo del radio medio R de las nanopartículas de plata mediante la siguiente fórmula:

$$R = \frac{V_f \lambda_p^2}{2\pi c \Delta\lambda} \quad (\text{Ec. III.1.1.})$$

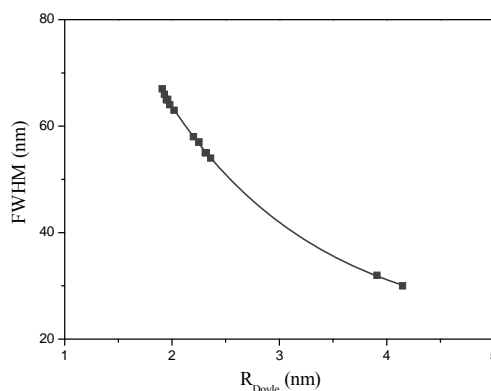
Donde V_f es la velocidad de Fermi de los electrones en el metal (plata = 1.39×10^8 cm s⁻¹), $\Delta\lambda$ es el ancho de banda a mitad de altura del máximo de absorción (FWHM) y además está relacionado con el tamaño de los nanoclusters²¹¹, y λ_p es la longitud de onda característica de cada plasmón superficial de resonancia. El cálculo de FWHM se ha determinado asumiendo que la banda de absorción es una distribución Gausiana. Los resultados obtenidos mediante la ecuación de Doyle se presenta en la siguiente Tabla III.1.3.

Tabla III.1.3. Datos del radio medio R del plasmon superficial de resonancia producida por las nanopartículas de plata según la ecuación de Doyle.

Vidrios Pintados	Ec. Doyle		
	$\Delta\lambda$ (nm)	λ_p (nm)	R_{Doyle} (nm)
VOA	30	411	4,15
VOR	32	412	3,91
VK0	65	414	1,95
VK1	65	416	1,96
VK2	64	414	1,98
VK3	66	416	1,93
VK101	63	415	2,02
VK201	65	415	1,95
VK501	65	416	1,96
VK521	67	416	1,91
VBT	57	417	2,25
VBC	55	416	2,32
VAt	57	417	2,25
VSP9	55	415	2,31
VSP400	58	416	2,20
VSP	54	416	2,36

En la Tabla III.1.3. se observa que el radio medio de las nanopartículas de plata en los vidrios tratados varía entre 0.63 y 3.2 nm según la Ec. III.1.1. aplicada por Doyle. El vidrio pintado con el OA es el que mayores tamaños de partícula presenta a pesar de la baja absorción mostrada en la Fig. III.1.3, indicando probablemente que los tamaños formados sobrepasan los límites de la teoría de Mie y por ello, no se observa color. Sin embargo, son menores los del grupo de los vidrios pintados con caolines en comparación con los pintados con las bentonitas, atapulgita y sepiolitas, proporcionando más color las primeras que las últimas.



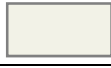

















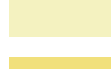







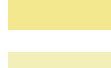
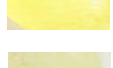
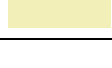

Para observar la relación inversamente proporcional entre FWHM y R según la ecuación de Doyle, se ha realizado dicha representación en la Fig. III.1.4. con los valores de la Tabla III.1.3.

**Fig. III.1.4.** Representación de FWHM frente a R_{Doyle} de los vidrios pintados con las distintas arcillas.

III.1.2.II. Colorimetría

Se han calculado las coordenadas de color CIELab a partir de los espectros de absorción de los vidrios tratados. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla III.1.4.

Tabla III.1.4. Coordenadas colorimétricas CIELab obtenidas para los vidrios pintados con los distintos grupos de arcillas (caolines, bentonita, atapulgita, sepiolitas y ocre) y tratados térmicamente.

ARCILLAS	MUESTRAS	L*	a*	b*	Simulación Óptica	Vidrios
OCRES	VOA	95.3 ± 0.6	-1.1 ± 0.6	4.6 ± 2.0		
	VOR	96.0 ± 0.5	-1.5 ± 1.0	4.0 ± 3.0		
CAOLINES	VK0	90.7 ± 1.2	-6.5 ± 0.2	47.8 ± 5.8		
	VK1	89.0 ± 1.2	-5.4 ± 1.0	56.7 ± 5.8		
	VK2	92.1 ± 0.7	-6.8 ± 0.2	40.2 ± 3.9		
	VK3	90.2 ± 1.0	-5.9 ± 0.8	48.2 ± 4.5		
	VK201	91.5 ± 1.2	-6.3 ± 0.5	41.1 ± 9.2		
	VK521	89.4 ± 1.2	-5.6 ± 1.0	51.6 ± 4.4		
	VK101	90.1 ± 0.1	-6.4 ± 0.2	49.4 ± 0.1		
	VK501	91.6 ± 0.1	-6.5 ± 0.5	41.3 ± 4.0		
BENTON.	VBC	95.4 ± 1.0	-6.3 ± 2.0	21.1 ± 9.3		
	VBT	90.0 ± 1.7	-7.4 ± 0.4	47.3 ± 2.9		
ATAPULG.	VAT	92.4 ± 0.8	-8.3 ± 0.4	40.7 ± 4.0		
SEPIOLITAS	VSP	91.0 ± 0.3	-8.2 ± 0.1	50.0 ± 3.3		
	VSP400	92.2 ± 0.3	-8.1 ± 0.2	41.2 ± 2.8		
	VSP9	94.6 ± 1.0	-7.1 ± 0.6	23.9 ± 1.9		

La Tabla III.1.4. muestra que la coordenada L* está próxima al valor del vidrio incoloro. Los ocre son los que mayor valor de luminosidad se ha obtenido, para los caolines oscila entre 89-91, las bentonitas dan un valor de 90 y 95, mientras que la atapulgita y las sepiolitas oscilan entre 91-94. Los valores de a* y b* nos indican que el color obtenido se encuentra en la zona verde (a* < 0) y amarillo (b* > 0). Tanto los caolines como la bentonita presenta valores de a* entorno a -6, sin embargo, la atapulgita y las sepiolitas están entorno a -8. En cuanto a los valores de b*, los ocre son los que presentan valores próximos al vidrio

incolores, los caolines son los que mayor valores de b^* se han obtenido (40-56), mientras que montmorillonitas, atapulgita y sepiolitas oscilan entre 20 y 50.

En el diagrama de color a^*-b^* y L^* (Fig. III.1.5.) se muestra la ubicación orientativa del color de los vidrios en el sistema CIELab. El vidrio incoloro (VMNA) se encuentra en el centro de la esfera. El valor de a^* es similar para todos los vidrios y se observa un desplazamiento por el eje positivo b^* , máximo para los caolines.

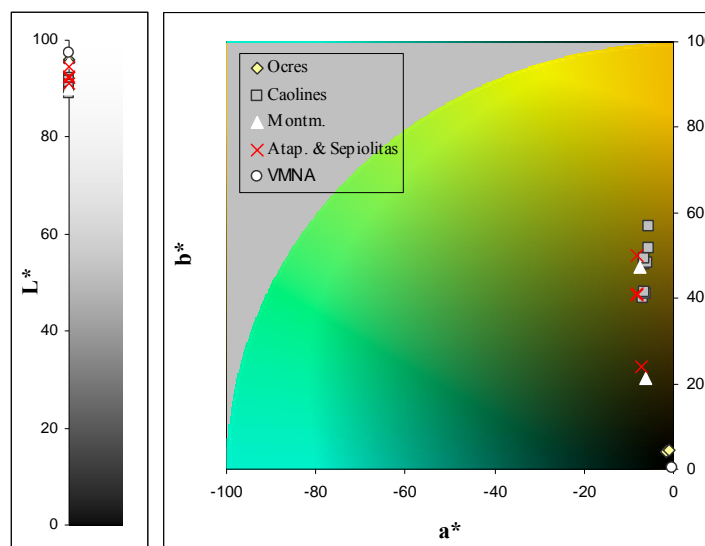


Fig. III.1.5. Simulación del color en el espacio CIELab obtenidas para los vidrios pintados con los distintos grupos de arcillas (caolines, bentonita, atapulgita, sepiolitas y ogres) y tratados térmicamente.

En la siguiente Fig. III.1.6. se observa que la luminosidad disminuye, como era de esperar con el aumento de color (a^*-b^*) en el vidrio.

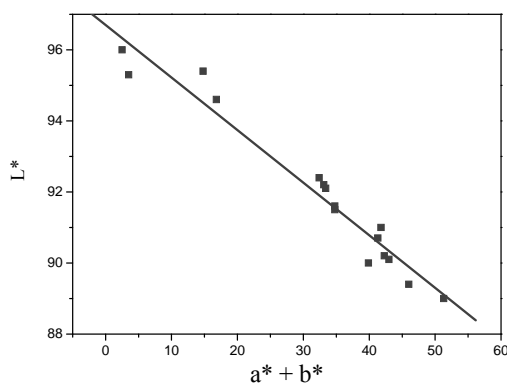


Fig. III.1.6. Representación de L^* frente a las coordenadas a^* y b^* .

Por otra parte, como se ha observado en la Fig. III.1.6., el radio de las nanopátulas es inversamente proporcional al ancho de banda a mitad de altura (FWHM). En la Fig. III.1.7. se ha representado las coordenadas colorimétricas a^* y b^* (Tabla III.1.4.) frente a los valores

obtenidos de FWHM (a) y R_{Doyle} (b), para conocer la influencia con el color en la región verde-amarillo del espacio CIELab y donde se observa claramente la relación FWHM y R_{Doyle} .

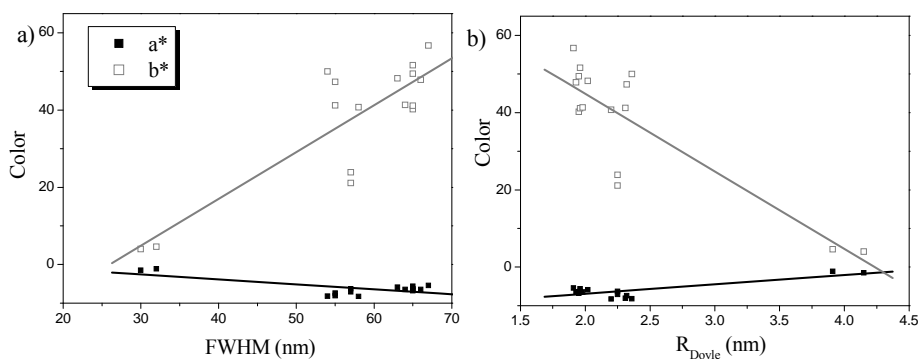


Fig. III.1.7. Representación gráfica de las coordenadas colorimétricas a^* y b^* versus del (a) ancho de banda a mitad de altura (FWHM) y (b) R_{Doyle} .

En esta Fig. III.1.7. se observa que cuando se ensancha la banda FWHM, todos los vidrios tienden a aumentar b^* hacia la región del amarillo y a disminuir ligeramente a^* hacia el rojo, lo cual implica una disminución del tamaño de las partículas.

A modo de resumen, en la siguiente Fig. III.1.8., se han representado b^* (a) y de la suma de a^* y b^* (b) en función de las arcillas, donde que las arcillas caoliniticas son las que presentan mayor tendencia hacia la región verde-amarillo del espacio de color CIELab, destacando los valores obtenidos para la arcilla VK1.

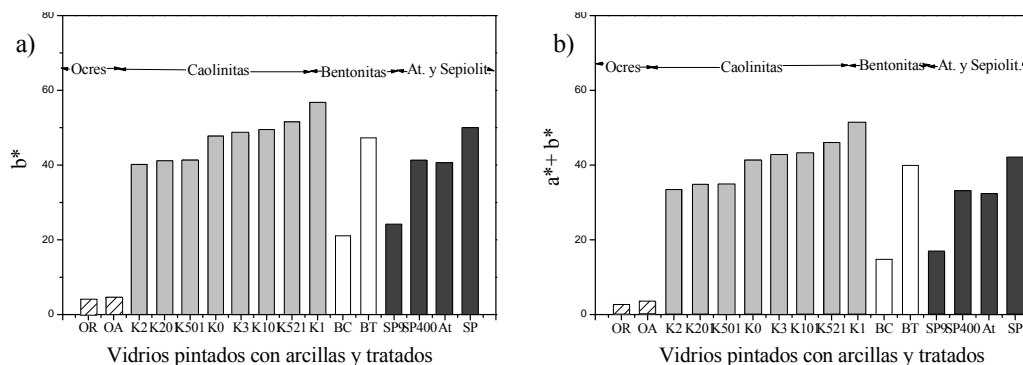


Fig. III.1.8. Diagrama de barras de las arcillas frente la coordenada colorimétrica b^* (a) y a la suma de a^* y b^* (b).

III.1.2.III. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Esta técnica ha sido la más empleada para la observación de partículas metálicas a escala nanométrica²¹¹⁻²¹³. De esta manera, se demuestra la presencia de las nanopartículas coloidales de plata distribuidas por la matriz vítrea y, además, existe la posibilidad de evaluar los tamaños y las distribuciones del tamaño de partícula.

La Fig. III.1.9. muestran conjuntamente las micrografías MET y las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas del vidrio incoloro y de los vidrios pintados con las arcillas K1, K3, PS9 y AT.

A pesar de que la concentración inicial de nitrato de plata fue la misma para todas las barbotinas, la distribución de partículas obtenida es muy distinta para cada uno de los vidrios tratados. Las micrografías de las arcillas caoliníticas VK1 y VK3 demuestran una tendencia general a aglomerarse, aunque también puede observarse un gran número de coloides aislados. Se confirma lo observado mediante espectroscopía visible y la aplicación de la ecuación Doyle, existiendo un mayor volumen de aglomerados y partículas coloidales que los otros vidrios. Dado el gran número de aglomerados coloidales formados, se realizaron micrografías a mayores aumentos (100x) para la observación de nanopartículas aisladas de menor tamaño para VK1 y VK3. En ambas se observan partículas pequeñas de tamaños muy variados desde 1 a 100 nm.

Sin embargo, VPS9 y VAT presentan una mayor dispersión de partículas de plata y una distribución más heterogénea, en forma de coloides aislados y con poca tendencia a aglomerarse.

Los diagramas de distribución del tamaño de partícula presentan una forma Gausiana acompañada de una asimetría en los extremos a excepción de VAT, que además presenta partículas de menor tamaño (9 nm). En cuanto a diámetro medio de partícula existen claras diferencias entre los vidrios pintados con las arcillas caoliníticas y las atapulgita y sepiolita, siendo más reducido el intervalo de éstas últimas. Como se ha observado en las micrografías MET de VK1 y VK3, la tendencia de las partículas a aglomerarse da como resultado diámetros medios más grandes y un amplio intervalo de tamaños, 9-680 y 12-680, respectivamente.

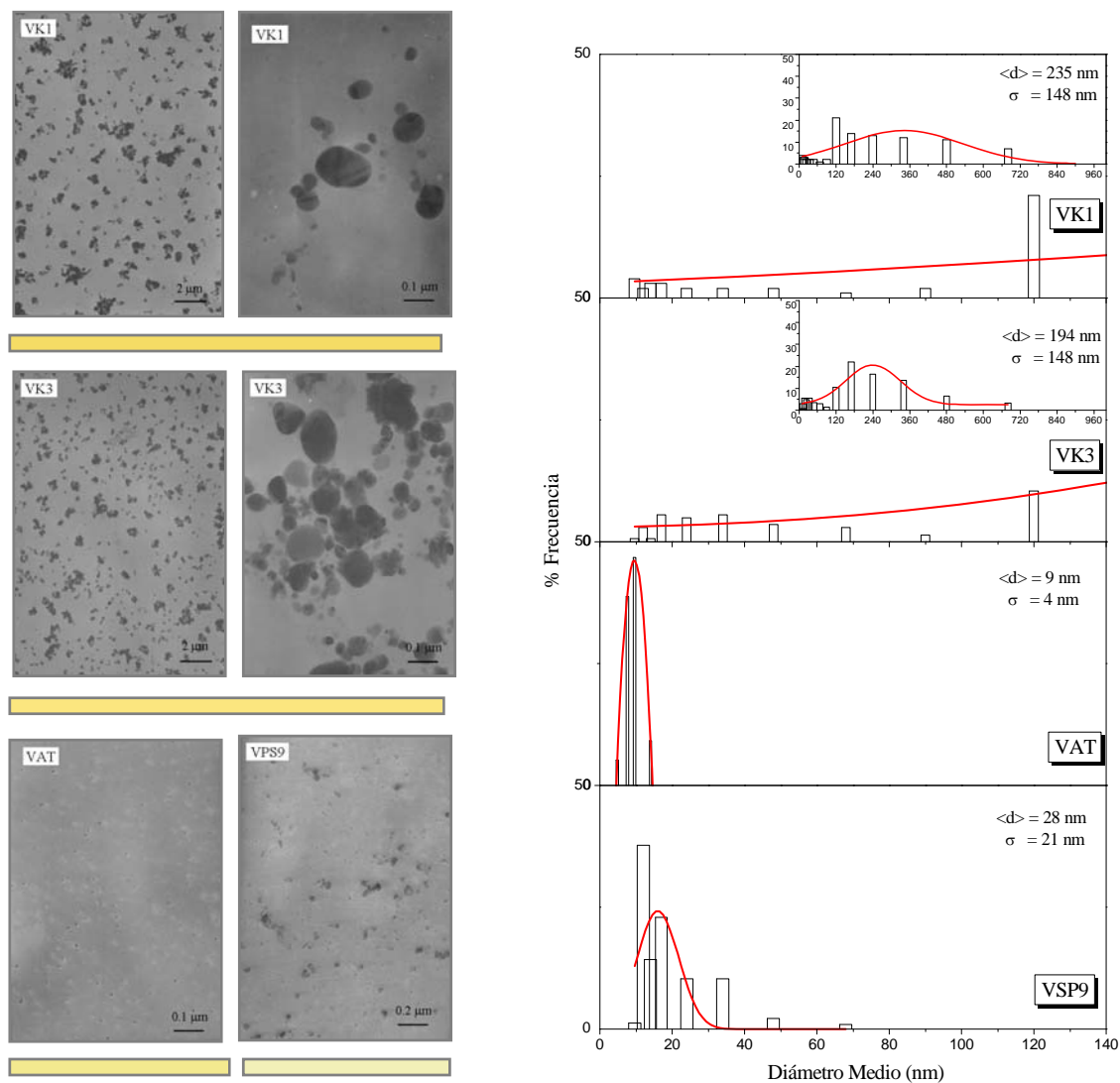


Fig. III.1.9. Micrografías MET y diagramas de distribución de tamaño de partículas de los coloides para los vidrios pintados con las arcillas K1, K3, PS9 y AT. En la esquina superior VK1 y VK3 se representa la distribución de tamaños sobre las micrografías a mayores aumentos.

Una vez determinadas las distribuciones de partículas a partir del MET se pueden comparar los diámetros medios de partícula obtenidos con la ecuación de Doyle (Ec. III.1.1. y Tabla III.1.3.). En la Tabla Tabla III.1.5. se recogen estos resultados.

Tabla III.1.5. Comparación de los diámetros medios de partícula obtenidos mediante la ecuación de Doyle y las distribuciones del tamaño de partícula.

Vidros Pintados	Eq. Doyle D (nm)	MET <d> (nm)
VK1	3.93	235
VK3	3.87	194
VAT	4.50	9
VPS9	4.62	28

La Tabla III.4 nos indica que los valores teóricos obtenidos por la ecuación de Doyle son más bajos. Según los resultados de esta ecuación (Tabla III.1.3.), los vidrios pintados con caolines deberían presentar partículas de diámetro medio entorno a 4 nm. Como hemos visto en las micrografías de MET, en estos vidrios hay una tendencia a aglomerarse alta, y por ello, las distribuciones de partícula dan valores altos. Sin embargo, los valores obtenidos mediante la Ec. III.1 pueden estar subestimados ya que el ancho de banda no sólo depende de tamaño de las NP, sino también de la forma y de la distribución de las NP. Por otra parte, la ecuación de Doyle se basa en la teoría de Mie²⁰⁶, sólo es válida para partículas con tamaños menores a 10 nm. Los resultados de la distribución del tamaño de partículas muestran que sólo el vidrio tratado VAT se encuentra por debajo de este límite. Podemos observar en la distribución de esta muestra que aunque el diámetro medio sea 9 nm, las partículas más pequeñas se corresponden con el valor obtenido por la ecuación de Doyle.

III.1.2.IV. Perfiles de difusión-EDS

Con el objeto de estudiar la difusión en el vidrio desde su superficie hasta el interior, se realizaron perfiles de difusión mediante EDS. Como se ha indicado en el anterior apartado, el tamaño de las partículas de plata es muy pequeño, y por lo tanto, no han sido observables mediante esta técnica. Sin embargo, se puede detectar la presencia de plata en la superficie mediante el análisis semicuantitativo con una sonda de energías dispersadas de rayos X ó EDS. En la Fig. III.1.10. se muestran el perfil de la fractura de dos vidrios tratados (VK1 y VAT).

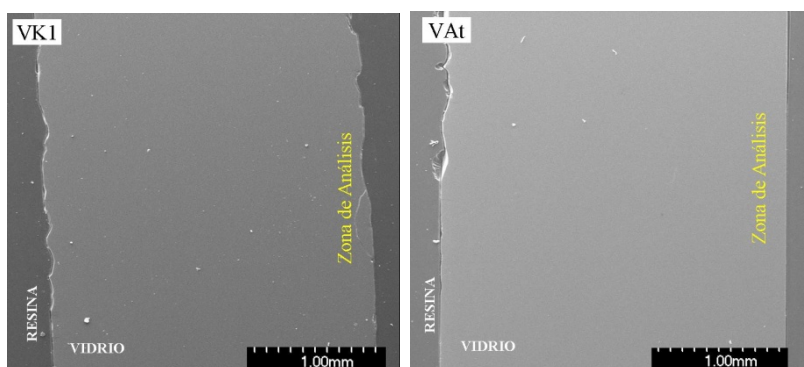


Fig. III.1.10. Micrografías de MEB de los vidrios pintados con las arcillas K1 y AT. Posteriormente tratados a 580 °C durante 2 horas.

La zona de análisis, donde se ha producido el intercambio iónico, se encuentra en estas micrografías en el borde izquierdo. A simple vista, no se observan diferencias entre el borde izquierdo y derecho de los vidrios. El grosor del vidrio es de 2.8 mm en todos los casos, salvo para el vidrio PSO que corresponde a 1mm.

La Fig. III.1.11. representa dos espectros EDS de una de las piezas de vidrio tratados, en los cuales se puede observar el análisis de una zona con plata y otra sin plata ($L_{\alpha}(\text{Ag}) = 2.98 \text{ keV}$).

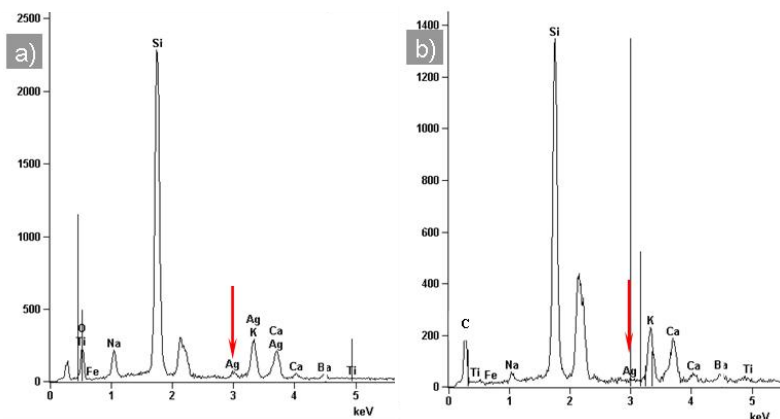


Fig. III.1.11. Espectros EDS de una de las muestras donde se aprecia la presencia de plata (a) y sin plata (b).

La Fig. III.1.11. muestra los perfiles de difusión de plata para cada uno de los vidrios tratados y pintados con las arcillas K1, SP400, BT y AT. Este estudio se ha realizado en tres zonas distintas de una misma muestra. Como se ha observado que es muy similar para todos los casos, se ha realizado una media que corresponden a los puntos que se observan en la Fig. III.1.12. Los elementos analizados mediante la sonda de EDS (Na, K, y Ag) se han dado como porcentaje en peso de sus respectivos óxidos. La técnica MEB-EDS se considera semicuantitativa y el valor dado de plata se ha tomado como % Ag_2O . Este valor es orientativo ya que mediante esta técnica no se puede conocer la naturaleza de la plata en el interior del vidrio, ya sea como ion (Ag^+) o en forma metálica (Ag^0).

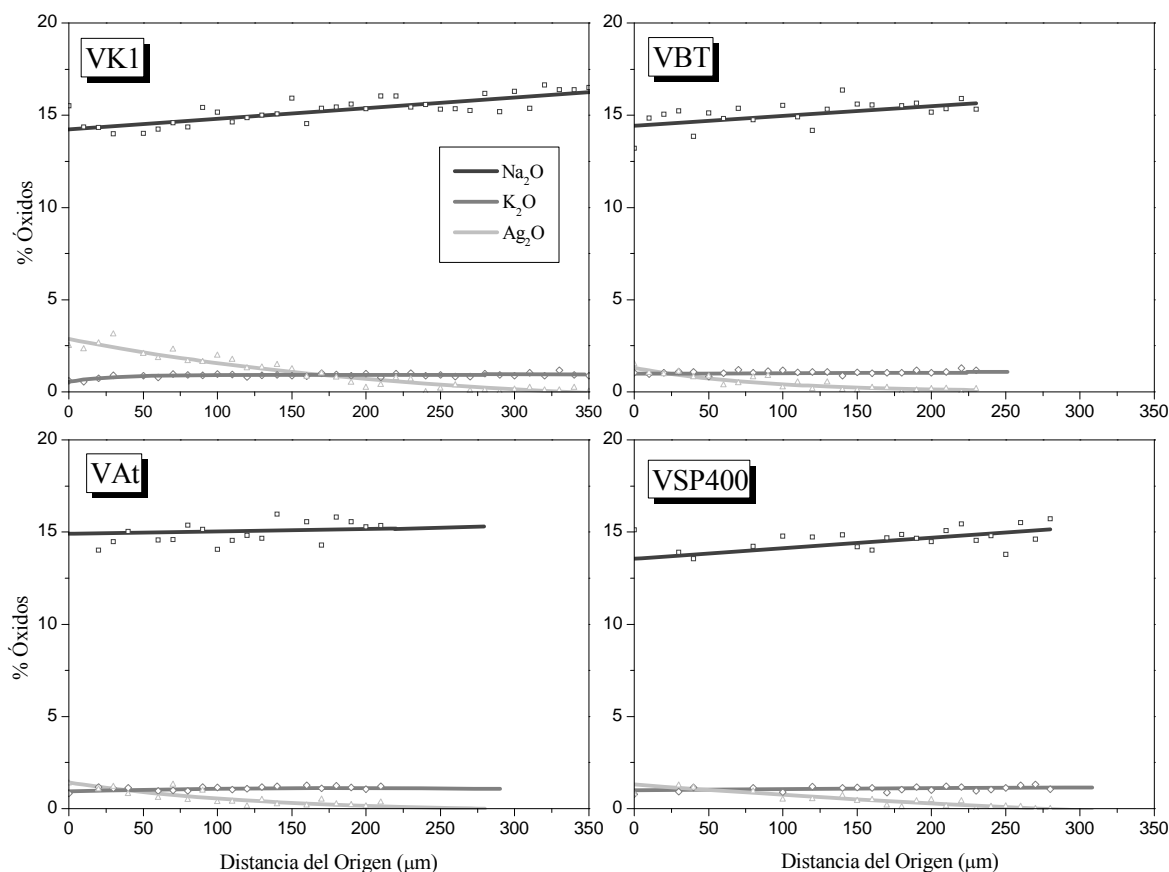


Fig. III.1.12. Perfiles de difusión de AgO_2 , Na_2O y K_2O mediante EDS estudiados para los vidrios tratados VK1, VBT, VAT y VSP400.

En la Fig. III.1.12. se observa que hay un enriquecimiento de iones plata en la superficie que va disminuyendo hasta hacerse cero a medida que profundiza hacia el interior del vidrio. Para las distintas muestras analizadas la difusión se alcanza en el intervalo comprendido entre 0-350 (VK1), 0-220 (VBT), 0-300 (VAT) y 0-300 (VSP400) μm de distancia desde el origen. Inicialmente, existe una ligera disminución de los iones sodio que posteriormente va aumentando con el incremento de plata, este hecho puede ser explicado por una sustitución de este elemento por plata. Y para VK1 también se aprecia este cambio con el potasio. En la Tabla II.1 se mostró la composición química del vidrio original y se podía observar que la cantidad de Na_2O (14.6 %) es mucho mayor que la de K_2O (1.58 %), por tanto, el cambio iónico tiene lugar con el óxido de sodio preferentemente. La estructura del vidrio no puede verse afectada por la introducción de iones plata ya que los radios iónicos del sodio y la plata son muy parecidos (Ag^+ 0,12 nm; Na^+ 0,095 nm;)²¹⁴. Como la superficie del vidrio tiende a la electroneutralidad, es comprensible que con la migración de los iones sodio al exterior, se compense la carga con la migración de los iones plata al interior y, por ello, la sustitución por intercambio iónico es un proceso muy posible.

En la Fig. III.1.13. se representa los perfiles de difusión de plata para estos vidrios.

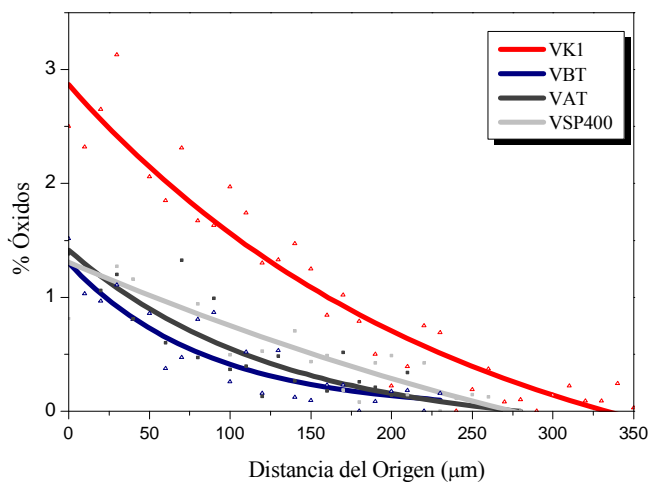


Fig. III.1.13. Perfiles de difusión de AgO₂ mediante EDS estudiados para los vidrios tratados VK1, VBT, VAT y VSP400.

VK1 es en la que se observa mayor iones en superficie y donde la plata penetra a mayor profundidad, alcanzando hasta 350 μm, de ahí el color mayor obtenido. Además, esto explica por qué se observa en la Fig. III.1.12. el reemplazamiento de los iones potasio junto los sodio. La cantidad de plata introducida disminuye para la bentonita, atapulgita y sepiolita y la cantidad de plata en superficie se reduce hasta la mitad. El proceso de difusión de los iones plata da lugar a amplios gradientes de concentración a lo largo de la muestra de distintas especies (Ag⁺ y Ag⁰), aunque hay autores²⁰⁸ que sostienen que la máxima distribución de nanopartículas de plata en el perfil de difusión de un vidrio silicato se encuentra en los 5 primeros micrómetros. Como se indicó en la introducción, sólo la plata metálica es la produce la coloración amarilla.

Si se considera que la concentración total de plata localizada en el vidrio es proporcional a la curva de difusión, podría existir una relación con el parámetro de color b* e indicarnos una mayor presencia de partículas coloidales. En esta Fig. III.1.14. se representa el área de la curva de difusión, considerando que esta área evalúa el contenido total en plata, frente a la coordenada colorimétrica b*.

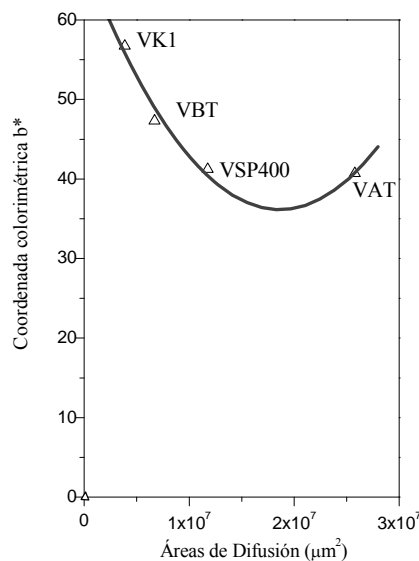


Fig. III.1.14. Representación gráfica de la coordenada colorimétrica b^* versus del área de la curva de difusión.

Se puede concluir que el área de difusión es más pequeña cuanto más pequeño es el valor de la coordenada de b^* . Por tanto, VK1 contendrá un mayor número de partículas coloidales que de plata iónica.

III.1.2.V. Índice de Refracción

El vidrio incoloro MNA tiene un índice de refracción $n_D = 1.52$ como se indicó en el Apartado II.1.1.

En los vidrios tratados se midieron el índice de refracción observándose el mismo valor de $n_D = 1.65$ para todos los vidrios. La introducción de plata en la estructura del vidrio genera un mayor número de oxígenos no puente en la estructura vítrea, moléculas con una mayor polarizabilidad que los oxígenos puente y por lo tanto un mayor índice de refracción, ya que según la ecuación de Calusius-Mossoti²¹⁵ el índice de refracción depende directamente de la polarizabilidad de los iones que lo constituyen.

Procesos que ocurren en superficie

Teniendo en cuenta que la composición química del vidrio utilizado, la concentración de plata y el tratamiento térmico son los mismos para todas las muestras, en algún momento durante el tratamiento térmico, se producen reacciones entre los componentes de la mezcla, en la superficie del vidrio, que hacen que disminuya la cantidad de plata iónica en superficie. Por este motivo, teniendo en cuenta que, del porcentaje total en peso de la barbotina inicial, el componente mayoritario es la arcilla, a continuación se expondrán las propiedades (superficie específica, porosidad, contenido en alcalinos) en función de la cantidad de color obtenido en los vidrios tratados.

a) Composición química de las arcillas

Las arcillas pueden contener pequeñas fracciones de hierro que den lugar a cambios de color por la oxidación de estos compuestos. A partir de la diferencia de color observado en el residuo obtenido en las piezas después del tratamiento térmico (gris o marrón), se dedujo que el óxido férrico podría tender a reaccionar con los iones plata de la barbotina. En un estudio realizado con arcillas de distinta procedencia y alto grado de impureza (ver Anexo II), se observó que cuanto más bajo era el contenido de óxido férrico, se obtenían coloraciones más oscuras en el vidrio final. Por otra parte, se ha tenido en cuenta el contenido de óxidos alcalinos y alcalinotérreos de las arcillas, ya que se encuentran como cationes entre la zona interlaminar de las arcillas, y es conocida la capacidad de intercambio de las mismas, por lo que pueden entrar en competición con los iones alcalinos que salen de la superficie del vidrio y los iones plata de la barbotina. Se ha realizado un estudio con fases puras de arcillas sobre el contenido de hierro, como se observa en la Fig. III.1.15. (a), mientras que en la (b) se ha considerado la suma de los óxidos iones alcalinos frente a la coordenada colorimétrica b^* , que es la que nos indica la tendencia hacia la región amarilla del espacio de color CIELab.

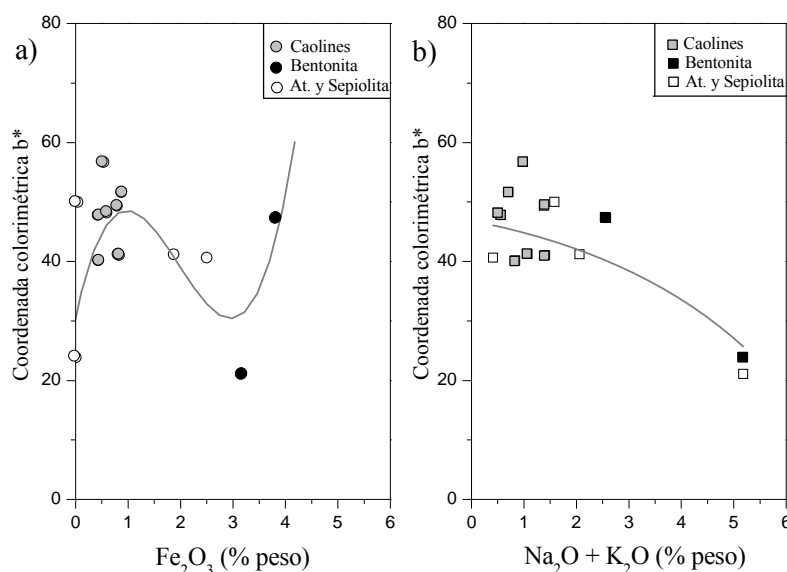


Fig. III.1.15. Representación gráfica de la coordenada colorimétrica b^* versus (a) porcentaje en peso de Fe_2O_3 y (b) la suma de los óxidos alcalinos y alcalinotérreos obtenidos a partir de la composición química de las arcillas.

En la Fig. III.1.15. (a) se observa que para este caso, las arcillas puras, no tienen una correlación con la coordenada colorimétrica b^* , donde valores entorno al 50 % de color amarillo, da lugar a arcillas con bajo y altos contenidos en óxido férrico. Es cierto, que el hierro puede encontrarse en las arcillas de dos maneras: hierro coloidal o presente en la red cristalina de la arcilla. En este último caso, si se encuentra en bajas concentraciones no suele oxidarse y afectar al color de la arcilla, pero si está en estado coloidal, la oxidación con la temperatura es inmediata, observándose la reacción en un evidente cambio de color en la arcilla²¹⁶. Por lo tanto, al ser fases puras, el hierro dado en el análisis químico (Tabla II.3 y II.4) corresponde al presente dentro de la red cristalina, y no puede reaccionar con otros compuestos externos, tales como la plata.

En la Fig. III.1.15. (b) se observa que para aquellas arcillas con bajo contenido de óxidos alcalinos y alcalinotérreos se obtienen un mayor valor de b^* . Algunas sepiolitas y la bentonita, presentan un contenido apreciable en estos óxidos. Por lo tanto, estos iones parecen ser un impedimento en la superficie para la difusión de una mayor cantidad de plata ya que con el efecto de la temperatura el vidrio se dilata y podrían difundir todo tipo de iones al interior del vidrio.

En general, se puede asegurar que ninguna de las variables de las arcillas por sí mismas aportan un ajuste adecuado frente a la coordenada colorimétrica b^* . Por ello, se han analizado análisis de regresión múltiple lineal para evaluar la capacidad de predicción de las variables consideradas independientes (% Fe_2O_3 , % ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), propiedades texturales), tomando

como variable dependiente la coordenada colorimétrica b^* . Los modelos lineales considerados fueron del siguiente tipo:

$$Y = b_1X_1 + b_2X_2 + \dots \quad (\text{Ec. I.1.2})$$

Los modelos de regresión se han confeccionado y evaluado mediante un software específico.

La ecuación de regresión lineal según este modelo para % Fe_2O_3 y % $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ es:

$$b^* = 45.4439 - 0.350782 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 5.10944 \cdot (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \quad (\text{Ec. I.1.3})$$

En la Tabla III.1.6. se recogen los resultados obtenidos del análisis de regresión múltiple.

Tabla III.1.6. Análisis de regresión múltiple para % Fe_2O_3 y % $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ (variables independientes) y la coordenada b^* (variable dependiente).

REGRESION MULTIPLE					
Variables Independientes	Valor P				
Fe ₂ O ₃	0.8330				
Na ₂ O + K ₂ O	0.0015				
ANOVA					
Variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	Relación F	Valor P
Entre grupos	2	872.3	436.175	10.04	0.0033
Dentro de los grupos	11	477.7	43.425		
Total (Corr.)	13	1350.0			

De acuerdo con el valor P (0.0033) de la III.1.6., se observa que es menor de 0.1 y existe una relación estadística significativa entre las variables con un grado de confianza del 90 %. Sin embargo, el alto valor P proporcionado por la variable independiente Fe_2O_3 (0.8330) indica que este término no es significativo y puede ser eliminado. Por tanto, no existe relación con el óxido de hierro en fases puras de arcillas, contrariamente a lo observado en otros estudios (ver Anexo II) donde para las arcillas con un contenido de hierro máximo no se apreciaba coloración en las muestras.

La Fig. III.1.16 muestra el ajuste realizado a partir del modelo de regresión múltiple líneas que relaciona el efecto del componente con el contenido en alcalinos y alcalinotérreos, muy similar al de la Fig. III.1.15. (b). Se considera el efecto del componente como un término definido por $B_j(x_{ij} - X_j)$, es decir, que multiplica el valor central de la variable independiente X_j por el valor asociado a su coeficiente de regresión B_j .

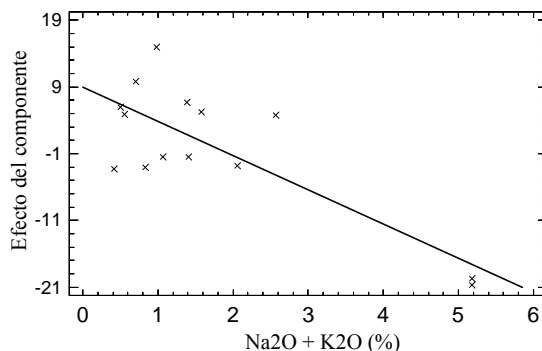


Fig. III.1.16. Representación del efecto del componente frente a la variable independiente $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$.

En el Apartado II.1.3.I.iv. se realizó un análisis racional de la composición química de las arcillas. Se ha utilizado el análisis de regresión múltiple para predecir la relación con la coordenada b^* . Las variables independientes son la cantidad de cuarzo, mica, caolinita, atapulgita, bentonita y sepiolita. La ecuación de regresión lineal según este modelo es la siguiente:

$$b^* = 198,844 - 1,52111 \cdot K - 1,8249 \cdot BT - 1,7585 \cdot AT - 1,74122 \cdot SP - 0,805428 \cdot Q - 2,05591 \cdot M \quad (\text{Ec. I.1.4})$$

donde K es caolinita, BT es bentonita, AT atapulgita, SP sepiolita, Q cuarzo y M mica. En la Tabla III.1.7. se recogen los resultados obtenidos del análisis de regresión múltiple.

Tabla III.1.7. Análisis de regresión múltiple para las propiedades texturales (variables independientes) y la coordenada b^* (variable dependiente).

REGRESION MULTIPLE					
Variables Independientes	Valor P				
K	0,7515				
BT	0,7335				
AT	0,7451				
SP	0,7349				
Q	0,8751				
M	0,7072				
ANOVA					
Variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	Relación F	Valor P
Entre grupos	6	509,25	84,8749	0,76	0,6209
Dentro de los grupos	7	778,06	111,151		
Total (Corr.)	13	1287,31			

Si observamos los valores P de la Tabla III.1.7. vemos que son todos superiores a 0.1, esto indica que no existe una relación estadística significativa entre las variables con un grado de confianza del 90 %.

Se puede concluir que el único factor que influye en la coloración de los vidrios tratados es el contenido de óxidos alcalinos y alcalinotérreos en la composición química de las arcillas.

b) Propiedades texturales

Las arcillas debido a su estructura presentan en su superficie aniones del tipo OH^- y O^{2-} que dan lugar a una polaridad permanente. De esta manera, son capaces de fijar y atrapar en su superficie por adsorción moléculas y cationes de cambio. La cantidad de elementos adsorbidos dependerá de la superficie específica de la arcilla. En la Fig. III.1.17. se representan las propiedades de adsorción (área superficial BET, externa, tamaño de poro y volumen de poro) de las arcillas en función de la coordenada colorimétrica b^* .

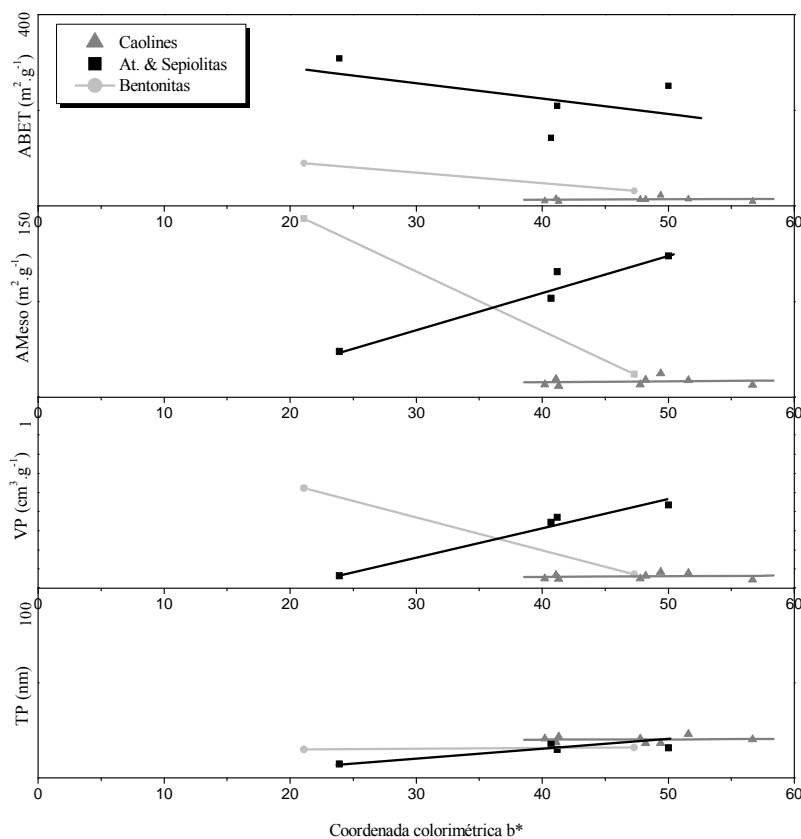


Fig. III.1.17. Representación gráfica de las propiedades texturales de las arcilla (área Superficial BET, área superficial externa, tamaño de poro y volumen de poro) versus la coordenada colorimétrica b^* .

En esta Fig. III.1.17. se observa que las propiedades texturales de las arcillas sepiolíticas son las que presentan una correlación con la coordenada colorimétrica b^* . Es muy posible que fijen algún tipo de catión en su superficie pero no se ve reflejada en estas curvas que realmente afecte a la coloración. Para determinar esto de una manera más fiable, se ha aplicado el modelo de regresión múltiple a estos datos, considerando las variable dependiente la coordenada colorimétrica b^* para cada familia de arcilla y las variables independientes la superficie BET (ABET), el área de mesoporos (AMeso), el volumen de poro (VP) y el tamaño de poros (TP).

Las ecuaciones de regresión lineal para estas variables son:

$$b^*_{\text{CAOLINES}} = -16.0282 - 0.500948 \cdot \text{ABET} + 3.83065 \cdot \text{AMeso} - 538.191 \cdot \text{VP} + 2.77265 \cdot \text{TP} \quad (\text{Ec. I.1.5})$$

$$b^*_{BT, AT, \& SEP.} = -132.357 + 0.137951 \cdot ABET + 1.89881 \cdot AMeso - 562.252 \cdot VP + 11.3149 \cdot TP \quad (\text{Ec. I.1.6})$$

En la Tabla III.7 se recogen los resultados obtenidos del análisis de regresión múltiple.

Tabla III.7 Análisis de regresión múltiple para las propiedades texturales (variables independientes) y la coordenada b^* (variable dependiente) de cada familia de arcilla.

REGRESION MULTIPLE					
Variables Independientes	CAOLINES		BENTONITAS AT. & SEPIOLITAS		
	Valor P				
ABET	0.8666		0.2247		
AMeso	0.7196		0.3726		
VP	0.7448		0.3467		
TP	0.6948		0.2384		
ANOVA CAOLINES					
Variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	Relación F	Valor P
Entre grupos	4	18.5792	4.6448	0.06	0.9887
Dentro de los grupos	3	218.04	72.6798		
Total (Corr.)	7	236.619			
ANOVA BT, AT. & SEPIOLITAS					
Variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	Relación F	Valor P
Entre grupos	4	690.046	172.512	4.31	0.3398
Dentro de los grupos	1	39.987	39.987		
Total (Corr.)	5	730.033			

El valor P (caolines: 0.9887 y BT AT, y Sepiol.: 0.3398) entre grupos es de 0.1, esto indica que no existe una relación estadística significativa entre las variables con un grado de confianza del 90 %. Sin embargo, el valor P para el grupo de bentonitas, atapulg. y sepiolitas está más próximo a 0.1 que los caolines. Los valores P independientes de ambos grupos presentan valores altos y por tanto no son significativos.

De manera global, se ha calculado la regresión múltiple para considerando como variable dependiente la coordenada colorimétrica b^* de todas las arcillas y las mismas variables independientes anteriores.

La ecuación de regresión lineal para estas variables es:

$$b^*_{Global} = -16.4053 - 0.436467 \cdot ABET + 1.59096 \cdot AMeso - 149.403 \cdot VP + 2.50971 \cdot TP \quad (\text{Ec. I.1.7})$$

En la Tabla III.1.9. se recogen los resultados obtenidos del análisis de regresión múltiple.

Tabla III.1.9. Análisis de regresión múltiple para las propiedades texturales (variables independientes) y la coordenada b^* (variable dependiente) de todas las arcillas.

REGRESION MULTIPLE					
Variables Independientes	Valor P				
ABET	0,24595				
AMeso	0,06949				
VP	0,92507				
TP	0,97558				
ANOVA					
Variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	Relación F	Valor P
Entre grupos	4	1999,4	499,8	2,90234	0,1369
Dentro de los grupos	11	1894,5	172,2		
Total (Corr.)	15	3893,9			

El valor P (0.1369) entre grupos es ligeramente mayor de 0.1, esto indica que no existe una relación estadística significativa entre las variables con un grado de confianza del 90 %. Si se observan los valores P independientes presentan valores P altos VP y TP, por tanto no son significativos, pero AMeso se puede considerar que presentan una correlación con la coordenada colorimétrica b^* .

Esta correlación estadística se representa en la Fig. III.1.18., donde AMeso aumenta con el efecto del componente.

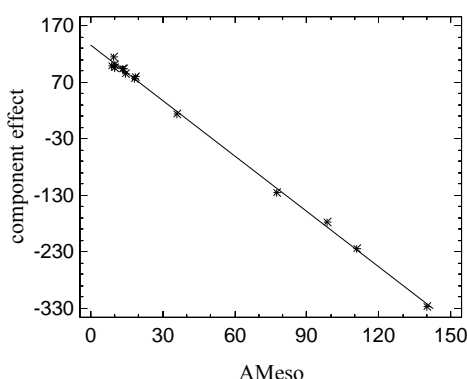


Fig. III.1.18. Representación del efecto del componente frente a AMeso.

c) Factor de forma (S_F)

El factor que influye en la coloración de los vidrios es el contenido en óxidos alcalinos y alcalinotérreos, mínimo para los caolines. Como se observó en las micrografías MET del apartado II.x, las arcillas presentan distintas formas. Los caolines se pueden considerar partículas hexagonales, las atapultitas y sepiolitas son aciculares. Se ha calculado el factor de forma S_F (adimensional) para las arcillas, considerando la siguiente fórmula²¹⁷:

$$S_F = \frac{4\pi A}{p^2} \quad (\text{Ec. III.1.2.})$$

Donde A es el área obtenida mediante trazado de la partícula en el analizador de forma y p es el perímetro de dicho trazo. Un círculo perfecto se consideraría con un factor de forma de uno. El dato representado corresponde a una media de 100 partículas. En la Fig. III.1.19. se representa la variación del factor de forma con respecto a la coordenada colorimétrica b^* .

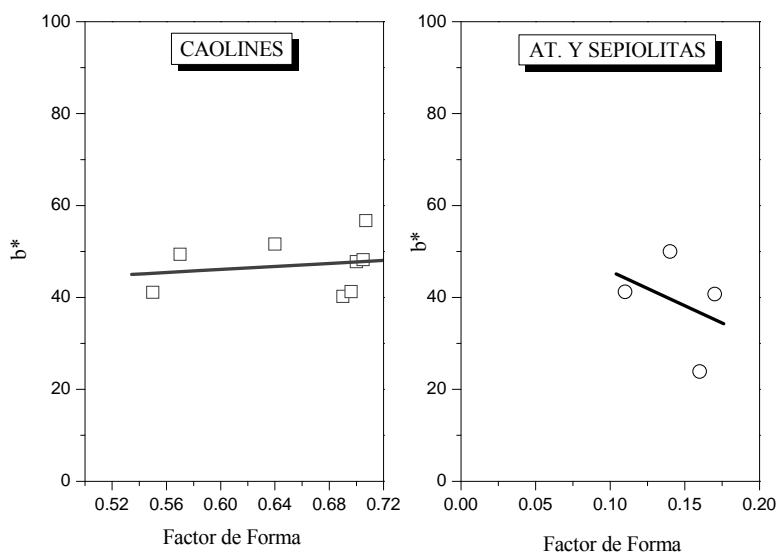


Fig. III.1.19. Representación gráfica del factor de forma versus la coordenada colorimétrica b^* para los caolines (izq.) y la atapulgita y la sepiolita (dcha.).

En la Fig. III.1.19., la coordenada colorimétrica b^* de los caolines apenas varía con el color, y además presentan un amplio intervalo de datos debido a que algunos caolines (K101 y K201) presentan partículas aciculares, alejándolas de la forma esférica, y obteniendo valores más bajos. La atapulgita-sepiolita presenta una ligera correlación con el factor de forma, ya que cuanto más se aleje se encuentren de la esfericidad las partículas mayor valor de b^* se observa.

Se ha aplicado el modelo de regresión múltiple a estos datos junto con el tamaño de partícula (DP) obtenido en la Tabla II.7. La ecuación de regresión lineal para estas variables es:

$$b^* = 41.9449 + 15.5356 \cdot S_F - 0.627962 \cdot DP \quad (\text{Ec. I.1.9})$$

En la Tabla III.1.10. se recogen los resultados obtenidos del análisis de regresión múltiple.

Tabla III.1.10. Análisis de regresión múltiple para el factor de forma y el tamaño de partícula (variables independientes) y la coordenada b^* (variable dependiente).

REGRESION MULTIPLE					
Variables Independientes	Valor P				
S _F	0,1305				
DP	0,5586				
ANOVA					
Variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	Relación F	Valor P
Entre grupos	2	195.388	97.6941	1.54	0.2667
Dentro de los grupos	9	572.381	63.5979		
Total (Corr.)	11	767.769			

El valor P de la Tabla ANOVA es mayor de 0.1. No existe una relación estadística significativa entre las variables con un grado de confianza del 90 %. Los valores P de las variables independientes también están por encima de este valor indicando que estas variables se alejan del modelo propuesto. Sin embargo, el factor de forma está muy próximo al valor de 0.1 y puede existir una pequeña correlación con la coordenada de color b^* . Una representación gráfica se presenta del efecto del componente frente a TP y S_F se muestra en la siguiente Fig. III.17.

d) Influencia de la estructura de las arcillas

Debido a la estructura laminar de las arcillas y a su capacidad de intercambio iónico por otros iones o moléculas que existan en la barbotina, ya sean los iones plata como los iones alcalinos intercambiados por el vidrio, pueden afectar a los procesos de coloración e impedir o favorecer la difusión de los iones plata. La capacidad de intercambio iónico de estas arcillas seguiría en el siguiente orden: Esmeclita >> Sepiolitas-Atapulgita > Caolinita^{218, 219}. Como se observó en el diagrama de barras de la Fig. III.1.8, los caolines son los que mayor color se obtiene. Sin embargo, tienen baja superficie específica, son poco porosas y una capacidad de intercambio iónico mínima. Con estas características parece ser un material totalmente inerte en la barbotina, pero se aprecian diferencias en las coordenadas color a^* y b^* entre los vidrios. Además, si se tiene en cuenta la temperatura, a medida que incrementa ésta, la fase caolinita se descompone a metacaolin debido a la pérdida de los grupos hidroxilo de la celdilla unidad. La estructura inicial de la caolinita no cambia drásticamente, pero existen varias teorías acerca de ello. Brindley y Nakahira²²⁰ determinan que las posiciones del aluminio y el silicio son las mismas pero con una coordinación diferente, mientras que Taylor²²¹ prefiere la idea de una reorganización de los oxígenos y una distribución libre de cationes de aluminio y oxígeno. Finalmente, la descomposición de la caolinita a 600 °C no es más que una mezcla de sílice y alúmina, capaz de coordinarse con los iones alcalinos que salen del vidrio por el intercambio iónico, esta coordinación fija el film de barbotina aplicado con el pincel a la superficie del

vidrio y favorece que los iones plata se difundan en profundidad. Si se realiza la derivada de la curva del TG de la Fig. II.10 nos informa de a qué temperatura máxima se produce la deshidratación de los caolines. En la Tabla III.1.11. se resume dicho dato:

Tabla III.1.11. Temperatura máxima de descomposición de la caolinita.

MUESTRAS	T (°C)
K0	450
K1	410
K2	415
K3	414
K201	405
K521	410
K101	405
K501	419

Esta banda puede desplazarse por las condiciones experimentales de la medida y de la muestra, como el tamaño de partícula o la cantidad de muestra inicial. En este caso, las impurezas de las arcillas y los distintos tamaños de partículas provocarían los distintos mínimos de la derivada del TG apreciados en la Tabla III.1.11. Es decir, que la barbotina se fija en el vidrio a distintos tiempos y por lo tanto, durante el tiempo del tratamiento térmico la formación de NP de plata se produce antes o después.

Las bentonitas presentan también una estructura tipo laminar. En este caso, tenemos dos tipos de bentonitas con características muy distintas. La bentonita BT es poco porosa y de baja superficie específica mientras que la BC es más porosa y de mayor superficie específica, entre otros factores. Los resultados de color también son distintos. Una de las propiedades más características de las esmectitas es su capacidad para cambiar fácilmente los iones interlaminares por otros que existan dispersos en la disolución. Tras este cambio iónico los cationes permanecen unidos a las láminas mediante enlaces débiles tipo Van Der Waals. La barbotina contiene un porcentaje de agua que produce la hidratación de estos cationes interlaminares. La energía de hidratación será mayor cuanto más pequeño sea el radio iónico del cation. Los cationes interlaminares²¹⁸ más comunes suelen ser el Na⁺, el K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, H⁺.

A temperatura ambiente existe la probabilidad de que estos cationes se intercambien con los iones plata de la disolución. A medida que va incrementando la temperatura, ocurre la deshidratación de las bentonitas al mismo tiempo que la plata iónica se reduce. Los iones y la plata metálica que pueden quedar atrapados entre las láminas de las bentonitas, provoca que una cantidad importante de plata no esté en contacto con la superficie y, por lo tanto, la difusión no ocurre en la misma proporción que en el caso de los caolines. Para que se produzca la difusión

de la plata la capa depositada sobre el vidrio debe estar adherida a la superficie del vidrio. Las propiedades de la bentonita BT en cuanto a baja porosidad y superficie externa son muy parecidas a la de los caolines. Kolariková *et al.*²²² han realizado un estudio sobre los cambios estructurales de las esmectitas con la temperatura mediante DRX, TG y ATD. En este estudio se determina que la montmorillonita puede transformarse a caolinita por efecto de la temperatura, en torno a 470 °C, y el efecto salino. Herber *et al.*²²³ confirman que existe una sustitución de Mg^{2+} por Al^{3+} , al mismo tiempo que la relación Si^{4+}/Al^{3+} se reduce de 2.4 para la montmorillonita a 1 para la caolinita. Mediante estos estudios, se puede estimar que la bentonita BT tiene en su composición un alto contenido de montmorillonita puede sufrir una caolinización por efecto de la temperatura del tratamiento y el exceso de iones en la superficie por el intercambio iónico, puede contribuir a las reacciones que se dan en el caso de los caolines.

Sin embargo, las sepiolitas y la atapulgita presentan una estructura fibrosa, una elevada superficie específica y gran porosidad, y se obtienen valores de color próximos a los caolines. Entre algunas de sus características se pueden mencionar que no tienen propiedades de hinchamiento, es decir, que sus capas T:O:T no se separan, la capacidad de intercambio iónico es muy reducida y pliegan su estructura a temperaturas en torno a 500-600 °C de manera irreversible^{224, 225}. Aprovechando esta última propiedad existen estudios²²⁶ en los que se forman nanopartículas de plata que permanecen atrapadas dentro de estas estructuras tubulares para controlar el grado de dispersión y protegerlas de la oxidación debida a los fenómenos atmosféricos. En este caso, a la temperatura en la que estas arcillas comienzan a replegarse, existe en la superficie del vidrio mezcla de iones plata y plata metálica, además de un exceso de iones alcalinos debido al intercambio iónico. Es probable que cuando comiencen a plegar su estructura, arrastren en su interior iones y plata metálica, disminuyendo la concentración de plata en superficie pero, por otro lado, se ha observado la alta plasticidad de estas arcillas, que facilita la preparación de la barbotina y la deposición en superficie, por ello, hasta temperaturas próximas a 500 °C, los procesos de difusión de la plata deben de ser máximos, ya que como los caolines la capacidad de intercambio iónica es muy baja junto con su capacidad de hidratación en presencia del agua que contiene la barbotina.

El estudio previo realizado con arcillas de procedencia diversa y alto contenido en impurezas (ver Anexo II), sin embargo, sí establecía una relación con estos parámetros. Esto indica que estas propiedades se ven modificadas por el contenido de otros elementos en la composición química.

En todo este apartado, se ha visto que de todos los parámetros de las arcillas que pueden influir en la coloración (coordenada colorimétrica b^*) son únicamente tres (contenido en óxidos alcalinos y alcalinotérreos, área de mesoporos de las arcillas y el factor de forma) que se han podido predecir mediante regresiones múltiples. Para determinar en qué medida influye una más

sobre las otras se ha realizado una regresión múltiple lineal considerando la variable dependiente b^* y la independiente estos tres parámetros.

La ecuación de regresión lineal para estas variables es:

$$b^* = 53,9485 - 5,28698 \cdot (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - 0,0064109 \cdot \text{AMeso} - 3,15985 \cdot S_F \quad (\text{Ec. I.1.10})$$

En la Tabla III.1.12. se recogen los resultados obtenidos del análisis de regresión múltiple.

Tabla III.1.12. Análisis de regresión múltiple para las propiedades texturales (variables independientes) y la coordenada b^* (variable dependiente) de todas las arcillas.

REGRESION MULTIPLE					
Variables Independientes	Valor P				
Na ₂ O+K ₂ O	0,0075				
AMeso	0,7994				
S _F	0,7537				
ANOVA					
Variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	Relación F	Valor P
Entre grupos	3	851,627	283,876	6,50	0,0103
Dentro de los grupos	10	436,786	43,6786		
Total (Corr.)	13	1288,41			

El valor P (0,0103) entre grupos es menor de 0.1, esto indica, como ya se había observado anteriormente, que existe una relación estadística significativa entre las variables con un grado de confianza del 90 %. Si se observan los valores P independientes, sólo el contenido de óxidos alcalinos y alcalinotérreos presentan un valor menor de 0.1, por tanto, se puede concluir esta variable está fuertemente correlacionada con la cantidad de color en los vidrios. Una representación gráfica de esta variable independiente se presenta en la Fig. III.1.20.

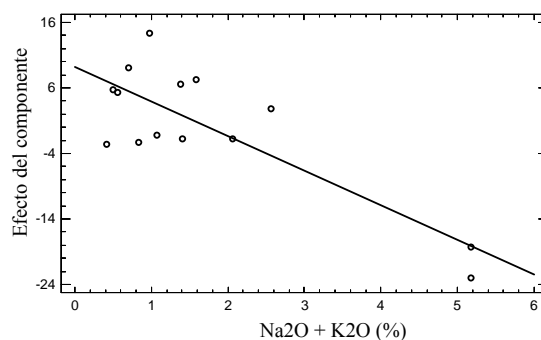


Fig. III.1.20. Representación del efecto del componente frente a la variable contenido en óxidos alcalinos y alcalinotérreos.

III.1.2.V. Espectroscopía Raman

Una vez analizado los procesos que pueden darse en superficie, se ha observado en el apartado anterior que mediante MEB la plata difunde en diferentes concentraciones

dependiendo del tipo de arcilla utilizada en la barbotina. En este apartado se ha realizado un estudio sobre los cambios estructurales que tienen lugar en el vidrio y son originados por la difusión de iones que salen y entran en la superficie así como por la formación de las nanopartículas de plata en el interior del vidrio. Existen estudios²²⁷ que demuestran que con la incorporación de plata a la estructura vítrea se alteran algunas propiedades como la disminución de la temperatura de transformación (T_g) y el coeficiente de expansión. Mediante espectroscopia Raman se ha intentado analizar estas alteraciones. En la Fig. III.1.21. se muestran los espectros Raman del vidrio incoloro (VMNA) y de los vidrios tratados y pintados con los distintos tipos de arcillas y ocre.

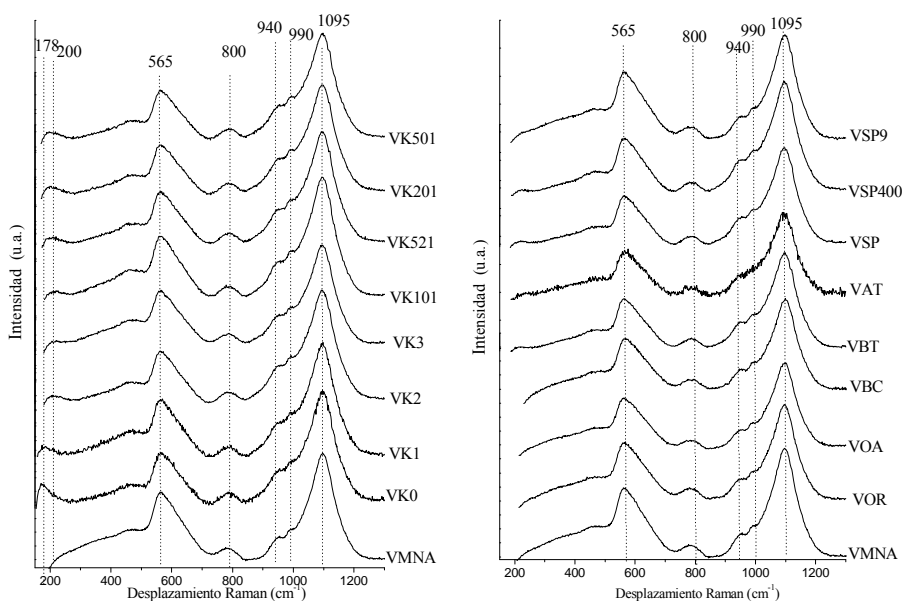


Fig. III.1.21. Espectros Raman del vidrio incoloro (VMNA) y de los vidrios tratados y pintados con los distintos tipos de arcillas y ocre.

En estos espectros se puede observar que para algunas arcillas como las caolínicas se aprecian cambios en comparación con el espectro de VI, esto indica una alteración de la estructura vítrea después del tratamiento térmico. Del mismo modo, estos espectros de la Fig. III.19 indican que las bandas son características de un vidrio sodocálcico, cuyos picos más importantes se encuentran a 1090, 790 y a 560 cm^{-1} . Estas bandas han sido descritas brevemente en la introducción (Apartado I.5). Por otra parte, el cambio más significativo es la aparición (en algunos casos) de una banda y un hombro a 178 y 200 cm^{-1} , respectivamente.

Algunos autores²²⁸⁻²³⁰ que estudian materiales dopados con plata, les aparece en el mismo intervalo estas bandas, y por ello, es posible que las bandas de la Fig. III.1.21. tengan alguna relación con la incorporación de la plata a la superficie del vidrio.

En la Fig. III.1.22. se ha realizado la representación de los espectros Raman del Ag_2O , AgNO_3 , Ag^0 y de la pieza de vidrio VK1 para realizar una comparación con las bandas observadas.

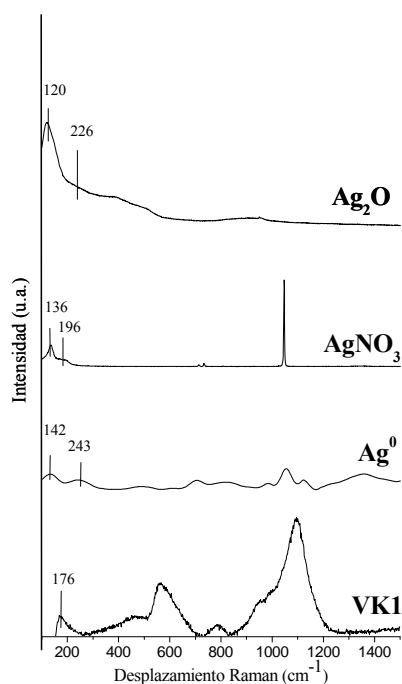


Fig. III.1.22. Espectros Raman del Ag_2O y del vidrio tratado VK1 como referencia.

De acuerdo con la Fig. III.1.22, las bandas observadas por Raman para estos compuestos no coinciden con la de la pieza de vidrio VK1. El AgNO_3 , que se añade inicialmente a la barbotina y se extiende por la superficie del vidrio con un pincel, se transforma a plata metálica a 400 °C y, el tratamiento térmico empleado es suficientemente alto para que no queden restos de este compuesto en la superficie (ver Apartado 1.4.1). Sin embargo, la plata metálica sí podría estar adherida a la superficie del vidrio. Un análisis químico del residuo que queda después del tratamiento térmico confirma que la mayoría es plata metálica y que una pequeña parte difunde al interior del vidrio. En la Tabla III.1.13. se presentan los resultados del análisis químico del residuo y la composición en nitrato de plata inicial de la barbotina, junto con los porcentajes de Na_2O y K_2O que presenta la arcilla K1 empleada.

Tabla III.1.13. Comparación de los resultados del análisis químico del residuo que queda después del tratamiento y el contenido de nitrato de plata y óxido sódico-potásico procedente de la arcilla K1.

	RESIDUO (%)	BARBOTINA (%)
Ag^0	10.7	--
AgNO_3	--	16
Na_2O	4.16	0.04
K_2O	1.24	0.94

El aumento de Na_2O y K_2O en el residuo confirma que se produce un intercambio iónico entre el vidrio y la barbotina, ya que inicialmente la arcilla K1 apenas contiene de estos elementos y, durante el tratamiento térmico, se ha ido extrayendo de la superficie del vidrio. También, se puede reafirmar lo que se ha observado mediante MET en los perfiles de difusión, donde el principal ion intercambiado era el sodio pero también puede existir algo de potasio. En el residuo queda una cantidad considerable de plata metálica que puede quedarse adherida incluso después de limpiar la pieza. Por otra parte, también se podría encontrar Ag_2O si se han formado enlaces Si-O-Ag durante el intercambio iónico. Además existen estudios^{230,231} que confirman que puede darse la formación de estos enlaces. Por ello, la banda a 176 cm^{-1} y el hombro de 200 cm^{-1} observado en la Fig. III.1.22 podría ser una mezcla de estos dos compuestos.

Por otro lado, se debe tener en cuenta que los coloides de plata formados en el vidrio no dan bandas en el espectro Raman. La presencia de estas nanopartículas en un medio dieléctrico, como es el vidrio, puede llegar a aumentar la energía vibracional de la molécula dando lugar a una intensificación de la señal. En este proceso se basa la espectroscopía Raman SERS^{231, 232} (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*). El aumento de la señal parece tener dos causas, una de ellas es la que relaciona el tipo de enlace entre la molécula, por la que está constituida el sustrato, y la nanopartícula²³³, y otra explicación es que al irradiar una partícula con luz próxima a la longitud de onda de la SPR se produce un aumento de la intensidad del campo local que tiene como consecuencia el aumento de la señal Raman²³³.

El análisis de los espectros Raman de la Fig. III.1.22 se ha llevado a cabo mediante la deconvolución de las bandas. Se ha asumido que las bandas tienen forma Gausiana. La Fig. III.1.23 muestra la deconvolución para el vidrio incoloro (VI) y los vidrios tratados VK1, VBT, VSP400 y VAT.

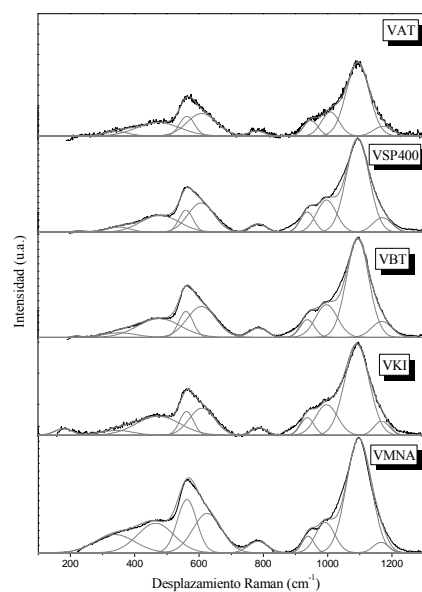


Fig. III.1.23. Deconvolución de los espectros Raman del vidrio incoloro (VI) y vidrio tratados VKI, VBT, VSP400 y VAT.

La nomenclatura utilizada para esta tesis, es la misma que emplea Colomban (ver Apartado I.5.) en sus trabajos²³⁴, ya que es la asignación más empleada hoy en día para analizar vidrios medievales²³⁵⁻²³⁷. En la Tabla III.1.14. se resumen las frecuencias de banda y las asignaciones de las bandas más características de la Fig. III.1.24, tanto del vidrio incoloro base VMNA como de los vidrios pintados con arcillas.

Tabla III.1.14. Posición y área de las bandas Raman que corresponden a la unidades estructurales Q.

Vidrios	VMNA	K0	K1	K2	K3	K201	K101	K501	K521
Asignación	POSICIÓN DE BANDAS (cm ⁻¹)								
Q ⁴	1166	1175	1170	1173	1173	1173	1174	1170	1170
Q ³	1097	1094	1093	1094	1095	1094	1096	1095	1095
Q ²	993	997	998	995	998	1000	998	1000	999
Q ¹	939	940	938	935	936	936	937	937	937
Q ⁰	783	791	788	787	781	787	788	788	788
Q ⁰ ,	626	612	610	615	611	610	612	612	610
Q ¹ , & Q ² ,	562	561	562	563	560	561	561	562	561
Q ³ ,	465	475	474	479	476	477	479	479	477
Q ⁴ ,	338	346	346	346	343	343	347	346	349
B _{Ag}	0	175	180	215	221	218	204	204	207
	AREA DE BANDA (%)								
Q ⁴	4	6	6	8	6	6	9	9	9
Q ³	71	63	64	63	63	62	58	58	58
Q ²	15	20	19	20	20	20	21	21	22
Q ¹	5	7	7	7	7	8	8	8	7
Q ⁰	6	4	3	3	4	3	5	4	4
Q ⁰ ,	29	35	34	32	32	33	35	36	36
Q ¹ , & Q ² ,	26	22	16	23	19	18	20	19	19
Q ³ ,	27	35	42	39	42	42	39	41	39
Q ⁴ ,	18	8	8	5	8	7	6	4	6
B _{Ag}	0	11	6	4	1	2	5	5	3

Vidrios	VMNA	BC	BT	AT	SP	SP400	SP9	OA	OR
Asignación	POSICIÓN DE BANDAS (cm ⁻¹)								
Q ⁴	1166	1170	1170	1174	1170	1171	1167	1169	1166
Q ³	1097	1097	1095	1095	1096	1095	1095	1095	1094
Q ²	993	997	998	1010	1001	998	999	1004	1004
Q ¹	939	941	938	949	939	938	938	939	939
Q ⁰	783	785	786	777	788	785	779	784	776
Q ⁰ ,	626	614	609	610	612	607	612	619	619
Q ¹ , & Q ² ,	562	563	560	564	563	561	562	561	561
Q ³ ,	465	475	477	475	479	480	479	482	485
Q ⁴ ,	338	347	354	345	350	352	331	349	349
B _{Ag}	0	0	220	0	219	229	0	0	0
	AREA DE BANDA (%)								
Q ⁴	4	8	9	7	8	8	8	9	8
Q ³	71	69	60	64	61	61	62	63	63
Q ²	15	16	20	16	21	18	17	17	16
Q ¹	5	7	7	8	7	8	6	7	7
Q ⁰	6	8	5	5	3	4	7	4	6
Q ⁰ ,	29	43	40	40	36	41	35	32	32
Q ¹ , & Q ² ,	26	17	17	18	19	17	13	21	20
Q ³ ,	27	36	36	35	36	35	33	35	36
Q ⁴ ,	18	4	7	6	8	7	20	11	12
B _{Ag}	0	0	0	0	2	0	0	0	0

Para analizar la influencia de estos cambios estructurales en el color amarillo de las piezas de vidrio tratadas, se han relacionado distintos parámetros de los espectros Raman (áreas de deconvolución e índice de polimerización) frente a la coordenada colorimétrica b^* , de la misma manera que se ha realizado en apartados anteriores. La Fig. III.1.25. representa las áreas de las unidades estructurales Q^n ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) que se asignan a las bandas de la región de alta frecuencia y que corresponden a vibraciones de tensión Si-O, como se ha resumido en la Tabla III.1.14..

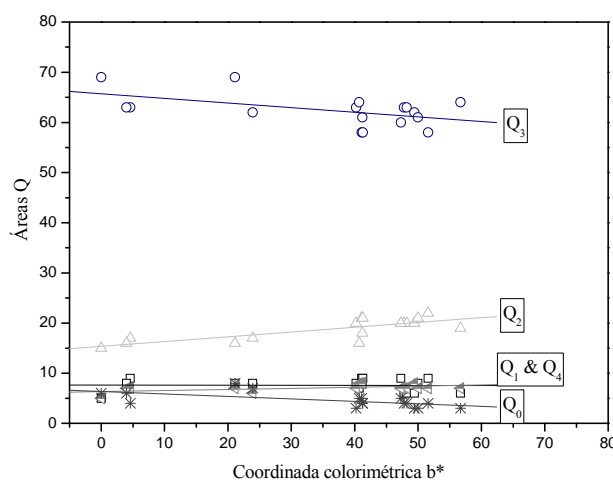


Fig. III.1.25. Representación de las áreas de deconvolución Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 y Q^0 frente a la coordenada colorimétrica b^* .

En esta Fig. III.1.25., el vidrio incoloro presenta inicialmente un mayor contenido de unidades Q^3 , baja concentración de unidades Q^2 y muy baja de unidades Q^0 , Q^1 y Q^4 . Para el resto de los vidrios tratados se observan algunas alteraciones estructurales que han acontecido mientras se producía el intercambio iónico Ag^+-Na^+/K^+ . A medida que la coordenada colorimétrica b^* crece hacia valores más positivos, disminuye la unidad Q^3 y Q^0 al mismo tiempo que Q^2 aumenta, mientras que Q^1 y Q^4 se mantienen constantes. De acuerdo con este resultado, parece ser que durante la difusión de iones Ag a la estructura del vidrio, las unidades Q^3 se rompen y las unidades Q^0 se unen para formar unidades Q^2 . Las pendientes de las rectas de Q^2 y Q^3 son muy parecidas, 0.09 y -0.08, respectivamente. Esto indica que probablemente exista una despolimerización de las unidades Q^3 en Q^2 . Aunque esta despolimerización parece compensarse, en la superficie tendríamos teóricamente una red vítrea con un exceso de unidades Q^2 comparado con el vidrio incoloro inicial, es decir, un mayor número de oxígenos no puente (NBO) que da como consecuencia una superficie debilitada. Esta puede ser una de las causas del ataque químico producido en los vidrios medievales²³⁸⁻²⁴⁰.

Por otro lado, se ha realizado un estudio del índice de polimerización (IP) del vidrio incoloro y de los vidrios tratados empleando el método de Colombari descrito en el Apartado I.5. de la Introducción. El cálculo del IP en vidrios está basado en la relación de las áreas de las unidades Q, que corresponde al intervalo de longitudes de onda comprendido entre 1100-800 cm^{-1} , y Q' que corresponde al intervalo de longitud de onda comprendido entre 800-380 cm^{-1} . En la Fig. III.1.26., se ha calculado el índice de polimerización (Q'/Q) frente a la coordenada colorimétrica b^* .

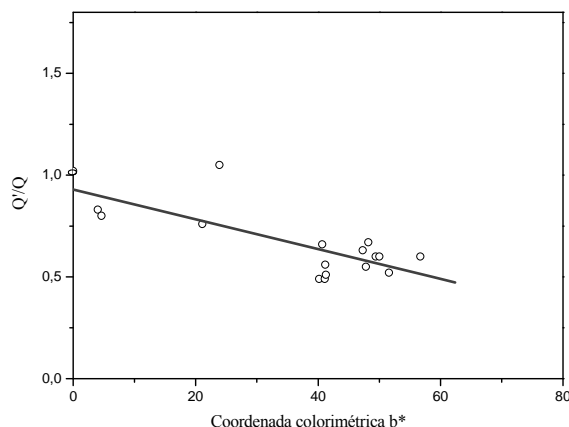


Fig. III.1.26. Índice de polimerización (Q'/Q) calculado de acuerdo con Colombari versus la coordenada colorimétrica b^* .

La Fig. III.1.25. muestra una clara despolimerización que aumenta con la coordenada colorimétrica b^* , hasta llegar al intervalo de color 40-60, en el que se estabiliza. De acuerdo con Colombari²³⁴, vidrios con altos contenidos en sílice se relacionan con valores altos de IP, mientras que altos contenidos de alcalinos y pobre contenido en sílice corresponden a valores bajos. Durante el proceso de difusión de la plata, los iones alcalinos abandonan sus sitios dentro de la red vítrea para ser ocupados por la plata o bien para permanecer libres como un oxígeno no puente (NBO). En los perfiles de difusión de la Fig. III.1.12., se observó un enriquecimiento de iones sodio en la superficie. Este exceso de sodio refleja el bajo IP observado en la III.1.25. y concuerda con la teoría de Colombari. Por lo tanto, se puede concluir que durante los procesos de difusión e intercambio iónico entre los iones plata-alcalinos, se rompen enlaces Si-O-Si y con la formación de plata metálica en los sitios libres dejados por los alcalinos, puede producir un aumento de NBO. Según los resultados obtenidos, no existe la suficiente energía de enlace para volver a polimerizar la estructura vítrea, como contrariamente han explicado otros autores^{241, 242}.

Otro factor a tener en cuenta en los casos que no aparece banda de plata y que de igual manera se ha observado que existe un cambio de IP, significa que existen tan pocas nanopartículas que el propio láser no llega a detectar y dar lugar a fotones que puedan llegar al detector del equipo Raman.

III.1.2.VI. Espectroscopía de Resonancia Magnética (RMN)

La espectroscopía de RMN ha sido utilizada como una técnica de análisis estructural, del mismo modo que la espectroscopía Raman. La presencia de las unidades estructurales Q^n observadas por esta técnica han sido confirmadas también por estudios de RMN²⁴³⁻²⁴⁵. En la Fig. III.1.27. y en la Tabla III.1.15. se representan las bandas de deconvolución de los espectros obtenidos de RMN para el vidrio incoloro y para el vidrio tratado VK1.

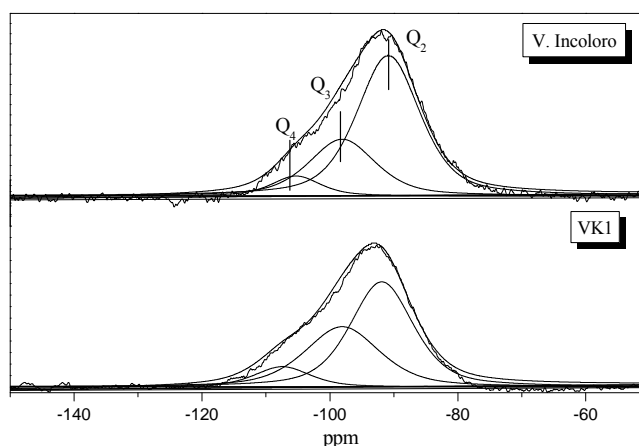


Fig. III.1.27. Deconvolución de los espectros de RMN para los vidrios incoloro y el vidrio tratado VK1.

Tabla III.1.15. Desplazamiento químico de las bandas de RMN y asignación de las unidades estructurales para el vidrio incoloro (VI) y el vidrio tratado VK1.

Unidades Estructurales	Desplazamiento RMN (ppm)	
	VI	VK1
Q^4	-107.4	-105.3
Q^3	-98.1	-98.1
Q^2	-91.9	-90.9

A modo de comparación, en la Fig. III.1.28. se ha realizado la representación gráfica de las áreas de deconvolución de las unidades estructurales Q observadas en la Fig. III.1.27.

Como se puede observar en la Fig. III.24, tanto el vidrio incoloro como el vidrio tratado VK1 presenta tres señales entorno a -91, -100 y -110 ppm que reflejan la presencia de las unidades estructurales Q^2 , Q^3 y Q^4 , respectivamente. El vidrio VK1 presenta un ligero desplazamiento hacia menores desplazamientos químicos con respecto al vidrio incoloro, que nos confirma una reorganización diferente de los átomos de silicio como se ha visto mediante espectroscopía Raman. Además, se observa claramente que existe un aumento de las unidades Q^2 en detrimento de las Q^3 y en menor cantidad las Q^4 , en concordancia con los resultados de espectroscopía Raman.

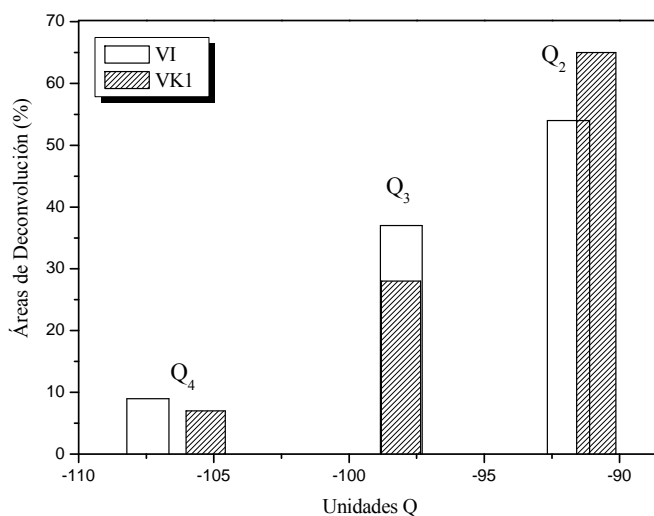


Fig. III.1.28. Diagrama de barras de las unidades estructurales Q^4 , Q^3 y Q^2 que aparecen en los espectros de RMN para el vidrios incoloro y el vidrio tratado VK1.

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman y RMN se puede concluir que existen cambios estructurales con la incorporación de plata, tanto en forma iónica como en forma de agregado metálico, en la estructura. Al mismo tiempo que los iones alcalinos difunden hacia la superficie del vidrio, los iones plata difundidos interaccionan con oxígenos puente de la estructura vítrea, para formar plata metálica, ya que el vidrio utilizado no presenta óxidos reductores que aceleren este proceso. Esto implica un aumento en el número de NBO que hace consumir especies Q^3 (y en muchísima menor proporción algo de Q^4) para formar Q^2 . Según los resultados de la Fig. III.1.25. y la Fig. III.1.28., donde las pendientes de las rectas de la tendencia de dichas unidades con b^* y la diferencia de las áreas de las unidades Q, respectivamente, son prácticamente equivalentes, se podría estimar que este proceso ocurre en un 50 % aproximadamente.

III.1.2.VII. Nanoindentación

Parece ser que los aglomerados de plata en la estructura aportan resistencia al vidrio cuando los vidrios medievales eran pintados con amarillo de plata²⁴⁶. Se han realizado pruebas de nanoindentación en la superficie sobre un vidrio incoloro (VI) y un vidrio tratado, el VK1. Los resultados de esta prueba se recogen en la Tabla III.1.16.

Tabla III.1.16. Valores de dureza y módulo de elasticidad calculados para el vidrio incoloro (VMNA) y el vidrio tratado VK1.

	VMNA	VK1
Dureza (GPa)	6.2 ± 0.3	5.8 ± 0.3
E (GPa)	78.7 ± 3.4	68.3 ± 3.7

La Tabla III.1.16. muestra una variación tanto en la dureza como en la elasticidad (E) de la superficie del vidrio VI y VK1. Ambos parámetros son ligeramente mayores para el vidrio incoloro que para el vidrio tratado VK1. Por lo tanto, este resultado está de acuerdo con lo que se ha observado en los perfiles de difusión (Fig. III.1.12), donde existía un enriquecimiento de iones sodio e iones plata superficial, lo que implica un gran número de NBOs y, por ello, mediante las espectroscopías Raman y RMN se observaba una despolimerización de la estructura vítrea.

Para tener una visión más general de cómo varía el módulo elástico desde la superficie hacia el interior del vidrio, se ha escogido el vidrio VK1 y se ha analizado mediante nanoindentación un perfil de la fractura transversal del mismo. Se considera el origen el extremo coloreado. La Fig. III.1.29. muestra la evolución del módulo elástico del perfil del vidrio VK1, y de la medida en superficie del vidrio incoloro y del vidrio VK1.

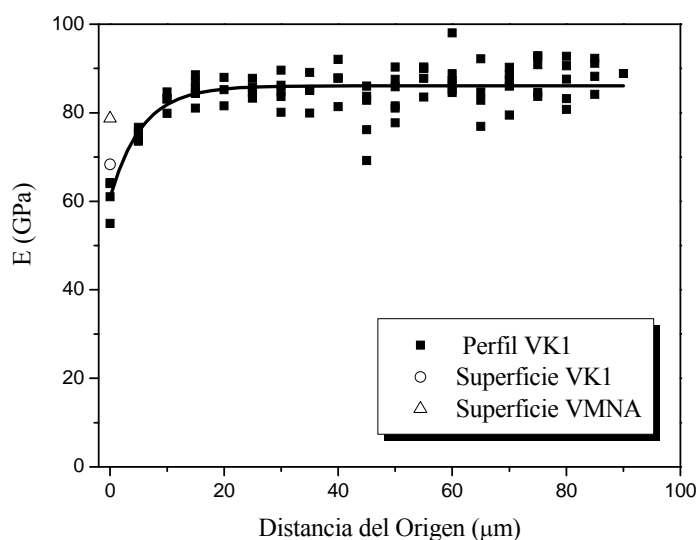


Fig. III.1.29. Módulo de elasticidad frente a distancia del origen del vidrio en corte transversal y en superficie para el vidrio incoloro y el vidrio VK1.

En esta Fig. III.1.29. se observa un crecimiento del módulo elástico hasta los primeros 20 μm, donde alcanza el valor de elasticidad inicial del vidrio incoloro VMNA. A medida que la concentración de plata disminuye a lo largo del perfil, mayor proporción de enlaces Si-O-Si existirá (polimerización) en comparación con la superficie, y por ello, se observa una recuperación de la elasticidad inicial. Si se compara con el perfil de difusión de la plata (Fig. III.11), el decaimiento no se produce hasta las 200 μm. Esto indica que la despolimerización en el vidrio se localiza en las primeras 20 μm desde el origen.

Los resultados mediante nanoindentación también confirman que la superficie está despolimerizada, menos elástica y de menor dureza que el vidrio inicial, pero sin embargo, la perdurabilidad de estos vidrios desde la Edad Media hasta la época actual, confirman que son

menos atacables debido a la presencia de nanopartículas y aglomerados de plata en la superficie del vidrio, un posible explicación puede ser debido a la resistencia hidrolítica, mayor cuando el vidrio tiene Ag, pues es un metal noble e impide que el vidrio se ataque por el agua.

III.1.2.VIII. Conclusiones del tipo de arcilla utilizada en la barbotina para la coloración Amarillo de Plata

En este capítulo se ha observado que partiendo inicialmente del mismo vidrio, mismo tratamiento térmico y misma composición de las barbotinas, el color obtenido es distinto dependiendo del tipo de arcilla que se emplee. Dependiendo de la composición química de éstas y de las propiedades se puede llegar a tener diversos tonos amarillos. Las conclusiones realizadas con la ayuda de las regresiones múltiples y las tablas ANOVA se puede decir que el color máximo se obtiene cuando las arcillas tienen menos contenidos de óxidos alcalinos, una menor superficie de mesoporos y un factor de forma próximo a la esfericidad, sin tener cuenta, la composición química total, los componentes que la constituyen, ni las demás propiedades texturales (ABET, VP, TP). Por lo tanto, las arcillas caolínitas son las que mayores coloraciones se han obtenido dentro del espacio de color CIELab, localizadas entre la zona verde-amarillo. Además, a partir de los perfiles de difusión se ha observado que VK1 es la que presenta mayores iones en la superficie y donde la plata penetra a mayor profundidad (350 μm).

Por otro lado, los ocreos no son más que óxidos de hierro (Fe_2O_3 y FeO) y que en este estudio no se ha observado coloración debido a que el tamaño de las partículas de plata formadas se encuentran fuera de la teoría de la dispersión de la luz de Mie.

También se ha observado que con la incorporación de plata se cambia el índice de refracción del vidrio incoloro base, aumentándola varios órdenes de magnitud.

Los cambios estructurales observados mediante la espectroscopía Raman confirman modificaciones en el espectro Raman en comparación con el vidrio incoloro base. En algunos, casos aparece una banda entorno a 200 cm^{-1} que se podría asignar a las nanopartículas de plata. Además, teniendo en cuenta que las nanopartículas no están homogéneamente distribuidas, como se ha observado en las micrografías de MET, y que el color que vemos es un efecto macroscópico óptico, el láser Raman puede que incida o no sobre ellas, y por ello, unas veces aparece y otras no se observa.

Se demuestra con el estudio de las unidades Q y el IP que durante los procesos de difusión e intercambio iónico entre los iones plata-alcalinos, se produce la despolimerización, dando lugar a una superficie menos elástica y de menor dureza que el vidrio incoloro base.

III.2. Efecto del tamaño de partícula de la arcilla en la coloración Amarillo de Plata

III.2. EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LA ARCILLA EN LA COLORACIÓN “AMARILLO DE PLATA” EN VIDRIOS

El efecto del tamaño de partícula afecta en el color tal y como se ha observado en el anterior apartado en el que cada arcilla poseía tamaños ligeramente diferentes y, al realizar las respectivas regresiones lineales se ha comprobado que influye notablemente. Sin embargo, como en dicho estudio, además del tamaño de partícula, cada arcilla poseía unas propiedades diferentes (superficie específica, composición química, forma de partícula, etc.), para comprobar como influye realmente el tamaño de las partículas de la arcilla, se ha llevado a cabo este nuevo estudio. Para ello se ha escogido de entre las arcillas caoliníticas la K1, debido a que dentro de esta familia es la que más elevado b^* se ha obtenido. Separando esta arcilla en tamaños de partícula comprendidos entre 2-14 μm , se han utilizado estas barbotinas para pintar sobre la superficie del vidrio MNA y realizar un estudio del color.

III.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS DISTINTAS FRACCIONES OBTENIDAS

Los tamaños de partícula de las arcillas son muy finos y la separación no se suele realizar en seco ya que se adhieren a la malla del tamiz debido a su pequeño tamaño. El método más empleado es en húmedo. Los métodos de análisis de tamaño de partícula más utilizados son los que se basan en la decantación de partículas, que consiste en separar dos fases de densidad diferente (partículas en un fluido) ya que permite que las partículas se decanten a distintas velocidades. Estas técnicas son rápidas pero poco precisas, por este motivo se ha realizado, en este caso, mediante sedimentación. Así, se consigue que la mayoría de las partículas que se depositen en el fondo, en determinados tiempos, tengan aproximadamente el mismo tamaño de partícula. Ambos métodos están gobernados por la ley de Stokes, válida para partículas esféricas de tamaños menores a 100 μm :

$$F = 6\pi R \eta v \quad (\text{Ec.III.2.1})$$

Donde R es el radio de la partícula, η la viscosidad del fluido y v es la velocidad de la partícula en el fluido¹⁰².

El procedimiento experimental ha sido el siguiente: se ha suspendido 30 gramos de arcilla K1 en agua destilada contenida en una probeta de dos litros. Se ha homogeneizado mediante agitación constante con rotor durante 30 minutos y después se ha dejado sedimentar en distintos tiempos (0.75, 24, 48 y 72 horas).

II.2.1.I Tamaño de partícula

Se han recogido las distintas fracciones y se ha determinado las distribuciones de tamaño y el tamaño de partícula, se muestran en la Fig. III.2.1. y en la Tabla III.2.1.

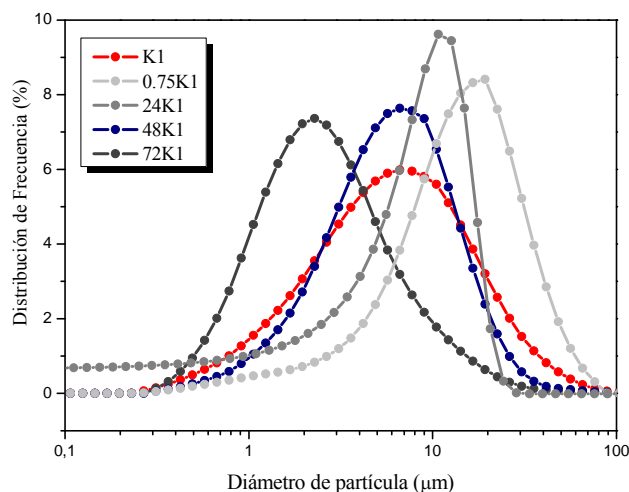


Fig. III.2.1. Distribuciones granulométricas de la arcilla K1 y las fracciones recogidas a distintos tiempos de sedimentación.

Tabla III.2.1. Tamaño medio obtenido para los distintos tiempos de sedimentación.

Tiempo de sedimentación (horas)	Tamaño Medio (μm)
0	9.7 ± 1.4
0.75	14 ± 3.9
24	8.5 ± 1.9
48	5 ± 1.0
72	2 ± 0.8

Las distribuciones de tamaño de partículas muestran una distribución de tamaños monomodal con un intervalo de tamaños entre 0.2 y 100 μm para K1, entre 2 y 100 μm para 0.75K1, entre 2 y 25 μm para 24K1, entre 0.3 y 90 μm para 48K1 y entre 0.3 y 30 μm para 72K1. Como era de esperar, las fracciones de arcilla recogidas tienen un tamaño medio de partícula más pequeño a medida que el tiempo de sedimentación se hace más largo.

II.2.1.II Adsorción de nitrógeno

Se observó en el capítulo anterior que de todas las propiedades texturales, el color sólo dependía del área de mesoporos. En este apartado se ha querido estudiar el cambio de estas propiedades en función del tamaño de partícula de la fracción recogida, y así observar alguna correlación con el color. En la Fig. III.2.2. se muestran las isoterms de adsorción-desorción (a) y la distribución del tamaño de poros (b) obtenida para las distintas fracciones y para la arcilla K1 original (línea roja).

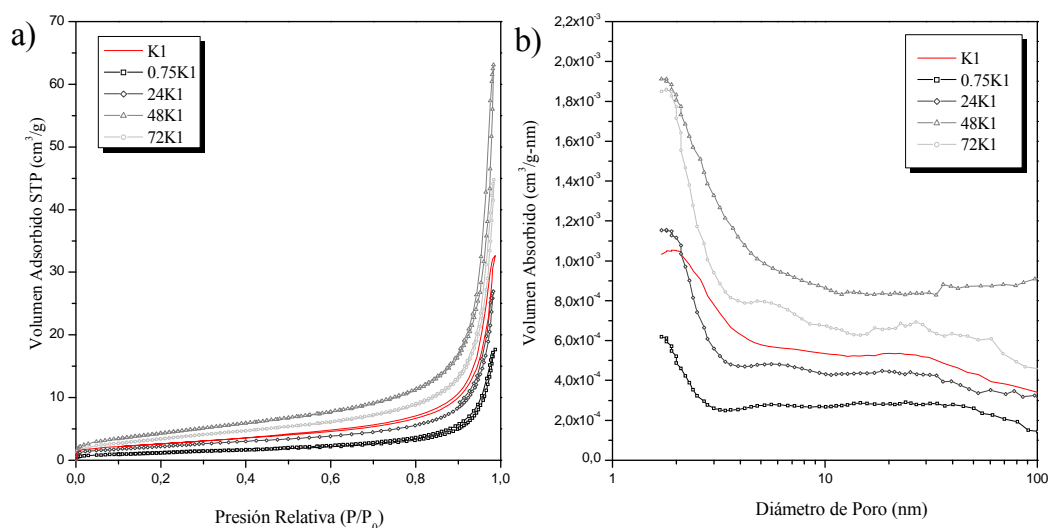


Fig. III.2.2. (a) Isotermas de adsorción-desorción a 77.3 K. El volumen adsorbido se expresa en condiciones estándar de temperatura y presión y (b) distribución del tamaño de poros de las distintas fracciones arcilla VK1.

En la Fig. III.2.2. (a) se observa que las isotermas de adsorción-desorción el volumen adsorbido a altas presiones relativas P/P_0 aumenta hasta 48 horas y luego disminuye a 72 horas pero permanece por encima de K1 original.

En la Fig. III.2.2. (b) se presentan la distribución de mesoporos determinadas a partir del método BJH en la rama de adsorción. En esta figura se observa que la cantidad de mesoporos aumenta para tiempos de sedimentación de 48 horas y luego disminuye a 72 horas. Este aumento de mesoporos confirma que el volumen adsorbido también aumente.

En la Tabla III.2.2. se recogen los valores de superficie BET (ASBET), de mesoporos (ASM), volumen (VP) y tamaño (TP) de poro.

Tabla III.2.2. Propiedades de adsorción para los distintos tiempos de sedimentación.

Tiempo de sedimentación (horas)	ASBET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	ASM ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	VP ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	TP (nm)
0	9.75	9.6	0.048	20.2
0,75	4.40	4.4	0.026	24.1
24	8.49	8.02	0.040	19.7
48	16.33	16.7	0.101	24.2
72	12.87	12.7	0.068	21.5

En esta tabla se observa que al aumentar los tiempos de sedimentación, todas las propiedades texturales aumentan hasta 48 horas y luego disminuyen. Este cambio es más evidente en la siguiente Fig. III.2.3., donde se representan los valores de la Tabla III.2.2. frente al tiempo de sedimentación y al tamaño de partícula.

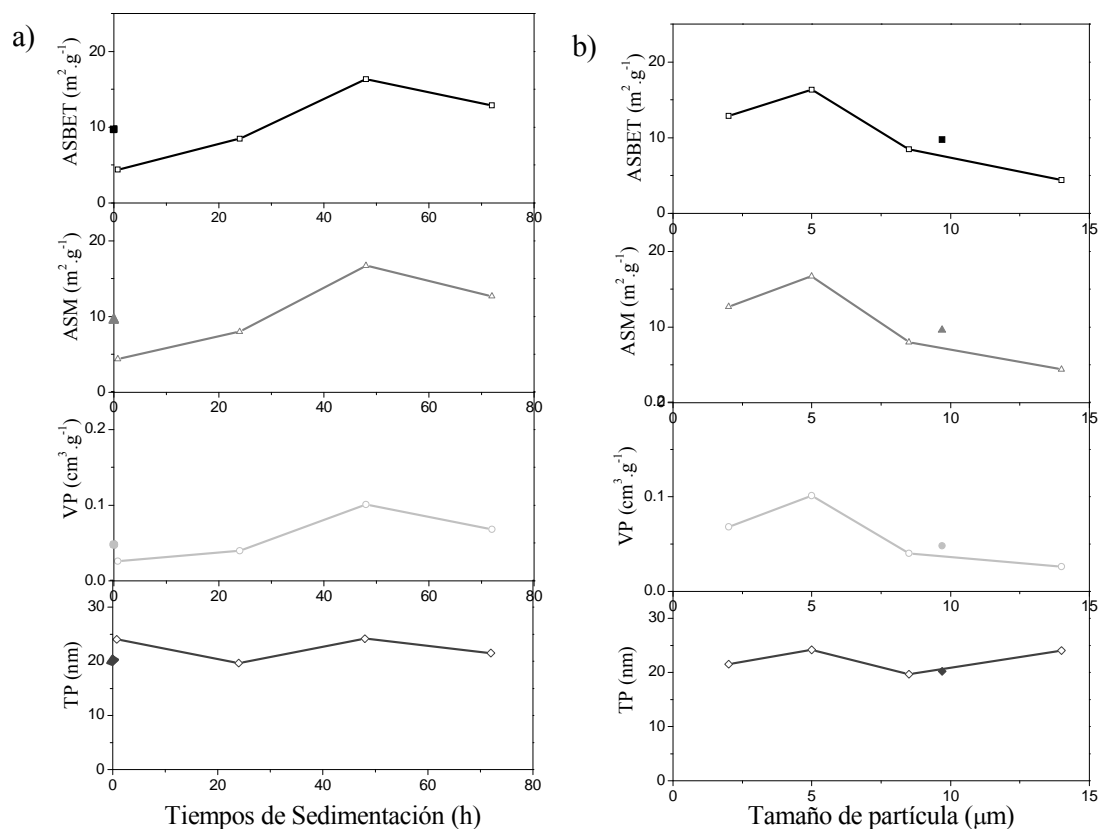


Fig. III.2.3. Representación de las propiedades texturales de las fracciones de arcilla a distintos tiempos de sedimentación (a) y tamaños de partícula (b).

En esta Fig. III.2.3. (a) y (b) se observa claramente una correlación con el parámetro tiempo de sedimentación-tamaño de partícula y con las propiedades texturales. El tamaño de poro (TP) permanece constante independientemente de la variación de estos parámetros. A medida que el tiempo de sedimentación es mayor, esto implica tamaños de partículas más pequeños, aumentan SBET, SM y VP hasta 48 horas y luego disminuye ligeramente.

II.2.1.III Difracción de RX

Como se indicó en apartado experimental, la arcilla K1 está principalmente constituida por las fases caolinita, cuarzo y mica. Se han caracterizado las distintas fracciones recogidas mediante difracción de RX para observar qué fases han sido las afectadas mediante el proceso de sedimentación.

En la Fig. III.2.4. se muestra la evolución de la arcilla K1 a distintos tiempos de sedimentación.

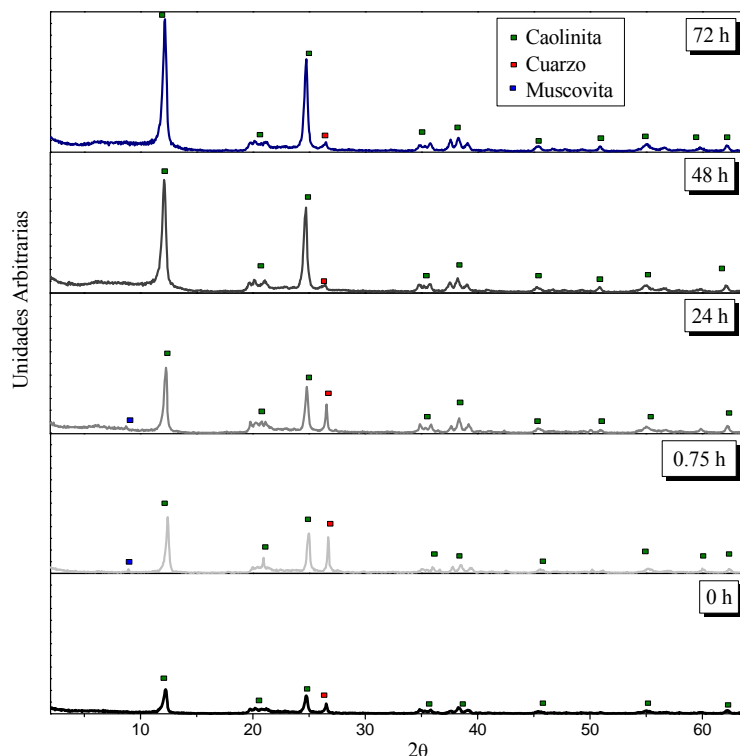


Fig. III.2.4. Evolución de la arcilla K1 a distintos tiempos de sedimentación.

En la Fig. III.2.4. se observa que la intensidad de la relación caolinita/cuarzo aumenta con el tiempo de sedimentación (Tabla III.2.3.), es decir, que la fracción de arcilla recogida a las 72 horas es la que mayor contenido de caolinita presenta de todas. La fase de la mica es visible a partir de 0.75 horas y desaparece a partir de las 24 horas.

Tabla III.2.3. Relación de intensidades caolinita (K)-cuarzo (Q) en función de los tiempos de sedimentación.

Tiempo de sedimentación (horas)	0	0.75	24	48	72
I_K/I_Q	2.6	1.5	2.2	14.0	14.0

III.2.1.IV Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para las arcillas caoliníticas, el factor de forma ha resultado ser una de las variables más significativas en cuanto al color final del vidrio. Mediante las micrografías MEB de la Fig. III.2.5. se ha calculado el factor de forma (S_F) aplicando la ecuación III.1.2. propuesta por un analizador de formas para las distintas fracciones de arcilla.

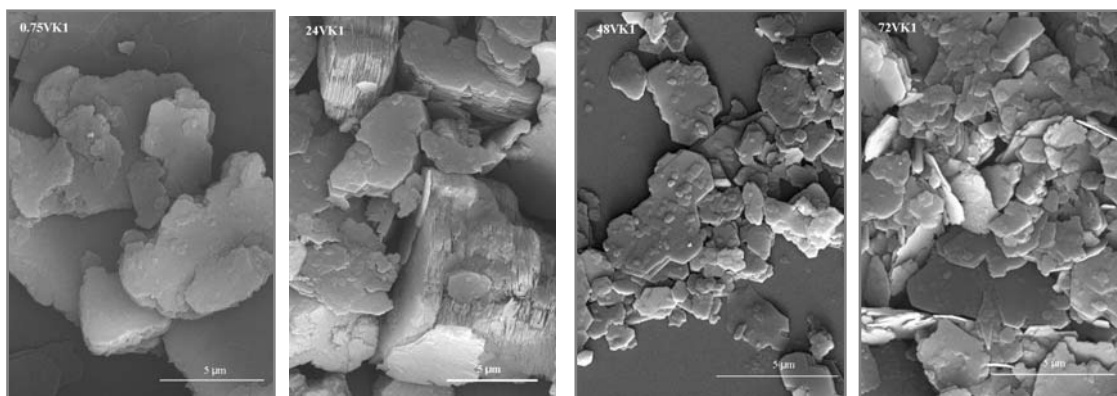


Fig. III.2.5. Micrografías MEB de las fracciones de arcilla recogidas a distintos tiempos de sedimentación.

En la Tabla III.2.4. se recogen los valores obtenidos al aplicar la ecuación III.8. El dato obtenido corresponde a una media de 100 partículas medidas.

Tabla III.2.4 Valores del factor de forma (S_F) para las distintas fracciones de arcilla.

TIEMPO DE SEDIMENTACIÓN (h)	DENOMINACIÓN DE CADA FRACCIÓN	S_F
0	K1	0.71
0.75	0.75 K1	0.69
24	24 K1	0.69
48	48 K1	0.72
72	72 K1	0.75

En esta tabla se observa que el factor de forma aumenta ligeramente al aumentar el tiempo de sedimentación (disminuye el tamaño de partícula). Una representación frente al tamaño de partícula se muestra en la siguiente Fig. III.2.6.

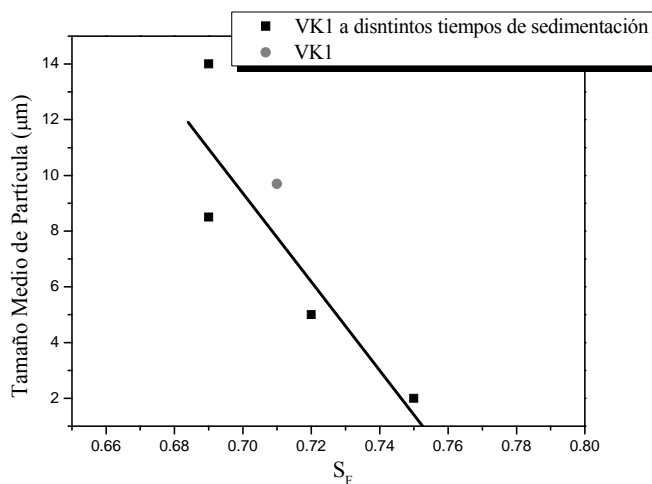


Fig. III.2.6. Representación del factor de forma (S_F) en función del tamaño medio de partícula.

De acuerdo con esta figura, cuanto menor es el tamaño de partícula más se acerca a la forma esférica.

La caracterización de estas fracciones de arcilla caolinítica da como resultado que en tiempos de sedimentación grandes, se llega a obtener menores tamaños de partículas casi esféricas con un aumento del valor de todas sus propiedades texturales, permaneciendo constante el tamaño de poro y, además, una relación caolinita/cuarzo mayor.

III.2.2. FORMULACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS BARBOTINAS

La barbotina preparada tiene la misma relación 1:3 AgNO_3 -arcilla que en Apartado III.1, utilizando la fracción de arcilla K1 correspondiente. Las cantidades necesarias para preparar la barbotinas han sido las siguientes: 16 % de AgNO_3 , 48 % de fracción K1 y un 36 % de goma arábica. La preparación de la barbotinas se ha indicado en la parte experimental.

El vidrio empleado en este estudio ha sido el MNA, cuya composición química se encuentra en la Tabla II.1.

El tratamiento térmico fue el mismo que en capítulos anteriores, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta 580 °C durante 2 horas y a 1 °C/min la rampa de enfriamiento.

En la Tabla III. III.2.5. se recoge el nombre de cada vidrio pintado con las distintas fracciones de caolin.

Tabla III.2.5. Nombre de cada vidrio pintado con las distintas fracciones de caolin.

Tiempo de Sedimentación (h)	Denominación de cada Fracción	Vidrios Pintados
0	K1	VK1
0.75	0.75 K1	0.75VK1
24	24 K1	24 VK1
48	48 K1	48 VK1
72	72 K1	72 VK1

III.2.3. CARACTERIZACIÓN DEL COLOR AMARILLO DE PLATA EN VIDRIOS PINTADOS CON LAS DISTINTAS FRACCIONES DE ARCILLA

III.2.3.I. Espectroscopía UV-Vis

Un evidente cambio de color se observado en las muestras después del tratamiento térmico parecido a los casos anteriores. El espectro óptico del vidrio MNA se mostró en la Fig. III.1.2. sin bandas dentro del intervalo visible demostrando su transparencia al color. La Fig. III.2.7. muestra los espectros de absorción óptica de los vidrios pintados con las distintas

fracciones de arcilla con la característica banda de 420 nm que evidencia la presencia de partículas de plata metálica inmersas en la matriz vítrea.

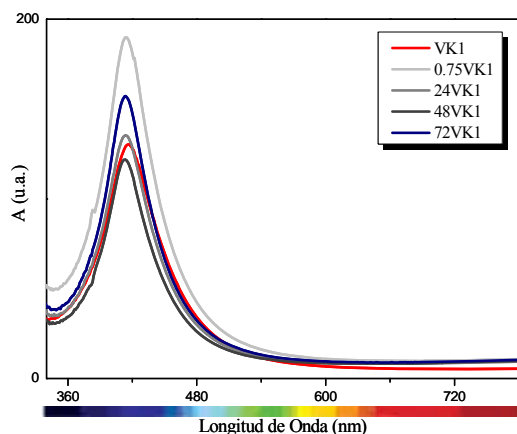


Fig. III. 2.7. Espectros de absorción óptica de los vidrios pintados con distintos tamaños de partícula la arcilla K1.

La forma de estos espectros predice, según la teoría de Mie, que las partículas coloidales inmersas en la red vítrea son esféricas. El cambio de intensidad observado en las bandas del espectro visible indica que las partículas de plata metálicas están distribuidas de distinta manera en el vidrio dependiendo del tamaño de partícula de la arcilla. Además, el vidrio VK1 está ligeramente desplazado hacia longitudes de onda mayores por lo que, si no se tiene en cuenta la anchura de esta banda, este desplazamiento es indicativo de contenidos de tamaño de partículas de plata mayores²⁴⁷ de 10 nm.

En la Tabla III.2.6. se recogen los datos de la anchura a mitad de altura (FWHM), la posición de la banda, y una estimación del radio de las nanopátuclas consideradas como plamones de superficie de plata según la ecuación de Doyle.

Tabla III.2.6. Datos del radio medio R del plasmon superficial de resonancia producida por las nanopartículas de plata según la ecuación de Doyle.

Vidrios Pintados	Ec. Doyle		
	FWHM (nm)	λ (nm)	R_{Doyle} (nm)
VK1	65	416	1.96
0.75VK1	62	415	2.06
24VK1	60	415	2.11
48VK1	58	415	2.18
72VK1	58	415	2.20

En esta Tabla III.2.6. se observa que para una misma posición de banda (415 nm), la anchura de banda disminuye, estimando un aumento del radio de la nanopartícula. Sin embargo, VK1 presenta una banda más ancha y se desplaza a longitudes de onda ligeramente mayores por lo que la ecuación de Doye predice un menor tamaño de nanopartícula. Este resultado nos hace

suponer que la ecuación de Doyle no concuerda siempre con la observación experimental de las partículas, es decir es una ecuación aproximada.

La siguiente Fig. III.2.8. muestra la relación, ya observada en el anterior capítulo, entre FWHM y R_{Doyle} .

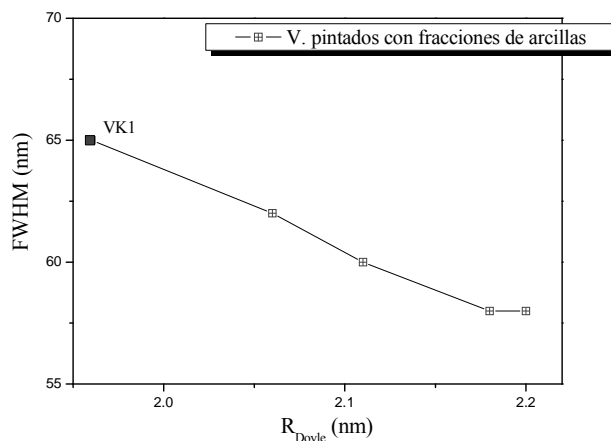


Fig. III.2.8. Representación de FWHM frente a R_{Doyle} .

III.2.3.II. Colorimetría

De la misma manera que en el apartado anterior, se han calculado las coordenadas de color CIELab a partir de los espectros de absorción de los vidrios tratados. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla III.2.7.

Tabla III.2.7. Coordenadas colorimétricas CIELab obtenidas para los vidrios pintados con los distintos tamaños de partícula la arcilla K1.

VIDRIOS	Tiempo de sedimentación (horas)	L^*	a^*	b^*	Simulación Óptica	Vidrios
VK1	0	89.0 ± 1.2	-5.4 ± 1.0	56.7 ± 5.8		
0.75VK1	0.75	87.6 ± 0.1	-9.2 ± 0.3	70.8 ± 1.9		
24VK1	24	90.0 ± 0.5	-9.2 ± 0.3	50.4 ± 3.7		
48VK1	48	90.7 ± 0.3	-8.6 ± 0.5	41.9 ± 5.5		
72VK1	72	89.5 ± 0.5	-9.4 ± 0.1	51.1 ± 5.2		

En el diagrama de color a^*-b^* y L^* (Fig. III.2.9.) se muestra la ubicación orientativa del color de estos vidrios dentro del sistema CIELab.

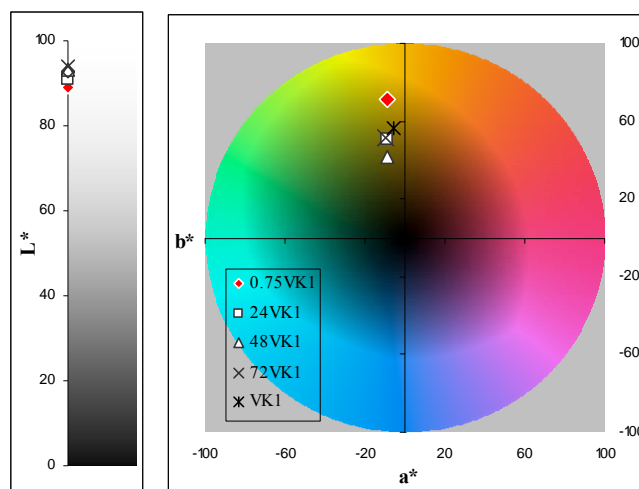


Fig. III.2.9. Simulación del color en el espacio CIELab obtenido para los vidrios pintados con distintas fracciones de arcilla.

Todos los resultados se encuentran en la región verde-amarillo del espacio de color, con idénticos valores de a^* y de L^* , pero b^* va disminuyendo con el tamaño de partícula de la fracción arcilla K1.

La siguiente III.2.10. muestra la disminución de la luminosidad (L^*) cuando aumenta el color ($a^* + b^*$) de los vidrio pintados.

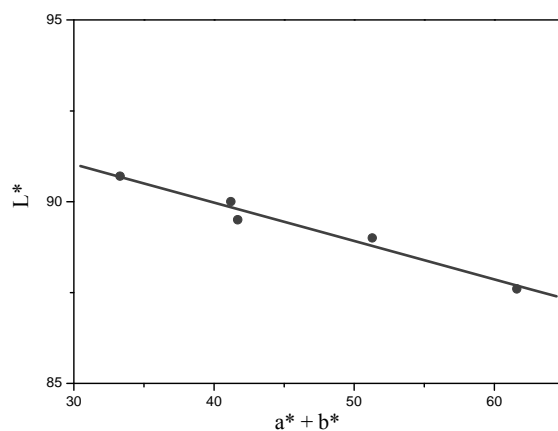


Fig. III.2.10. Representación de L^* frente a la suma de $a^* + b^*$.

En la Fig. III.2.11. se ha representado las coordenadas colorimétricas a^* y b^* frente a los valores obtenidos de FWHM, así determinamos la influencia con el color en la región verde-amarillo del espacio CIELab.

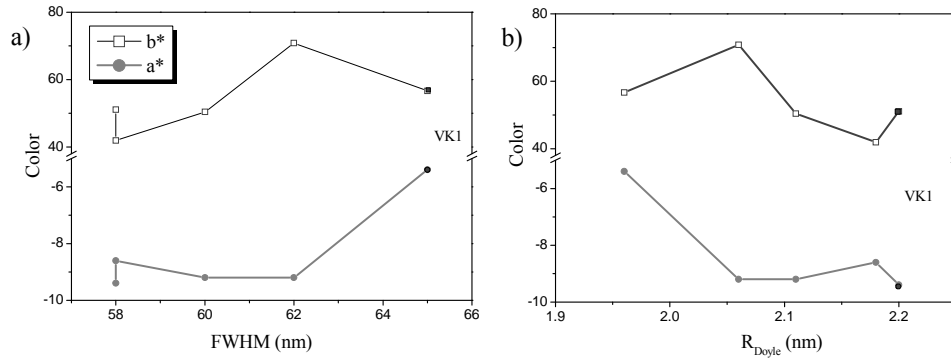


Fig. III.1.11. Representación gráfica de del color frente a (a) FWHM y (b) de R_{Doyle} .

De acuerdo con esta Fig. III.2.11. (a), se puede comprobar como existe una clara disminución del color con la anchura de banda con respecto al vidrio VK1 pero, por otro lado, al aumentar el color (a^* y b^*) entre los vidrios pintados con distintas fracciones de arcillas aumenta la anchura de la banda. En la Fig. III.2.11. (b) ocurre a la inversa como era de esperar según la ecuación de Doyle. Por tanto, este color es debido a un aumento en el tamaño de las partículas de plata. Además, como se indicó en anterior capítulo, el ancho de banda es proporcional al color y por lo tanto, al número de nanopartículas responsables del color.

La siguiente Fig. III.2.12. muestra la variación de los parámetros colorimétricos L^* , a^* y b^* en función de las diferentes propiedades de las fracciones de arcilla K1 mostradas en el apartado anterior.

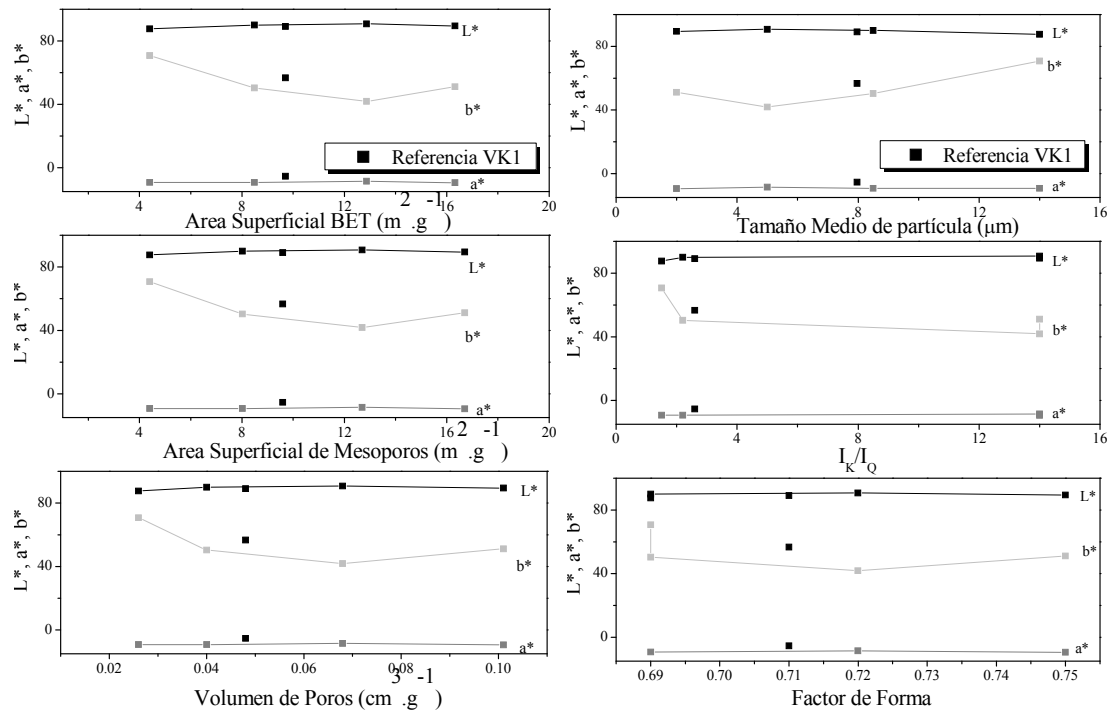


Fig. III.2.12. Representación gráfica de la variación de L^* , a^* y b^* en función de las distintas propiedades (Área superficial BET y de mesoporos, volumen de poro, tamaño medio de partícula, relación de intensidades caolinita-cuarzo) de las fracciones recogidas a tiempos diferentes.

En todas estas representaciones en función de los parámetros colorimétricos CIELab existe una clara correlación con las propiedades de las fracciones de arcilla. L^* y a^* permanecen constantes mientras que b^* varía. Por un lado, b^* disminuye y luego permanece constante en función de la superficie específica BET, de mesoporos, volumen de poros, y de la relación I_K/I_Q , al mismo tiempo que comienza a crecer con el tamaño medio de partícula en el intervalo comprendido entre 5 y 16 μm . La variación del color con el factor de forma no es significativa. Se observan cambios de color para factores de forma pequeños.

Previamente se observó que el tamaño medio de partícula es inversamente proporcional a la variación de las propiedades texturales, y esto se cumple con el parámetro colorimétrico b^* . Una explicación a este fenómeno puede ser debida a que las partículas más pequeñas son más mesoporosas que las partículas de tamaño mayor, como se ha observado en la Fig. III.2.2. de distribución de mesoporos. El tamaño de los mesoporos está comprendido entre 2 y 5 nm, por otro lado el tamaño iónico de la plata es del orden de 0.1 nm, es probable que pueda quedarse ocluida un mayor número de plata iónica en los mesoporos de las partículas pequeñas que de las grandes y que la difusión sea menor en ese caso. Además, si la porosidad es menor, los iones de plata podrán recorrer las láminas de los caolines sin quedarse ocluidos en sus poros. La Fig. III.2.13. ilustra una simulación del proceso en el que el tamaño y la porosidad de las partículas determinan la difusión de los iones de plata.

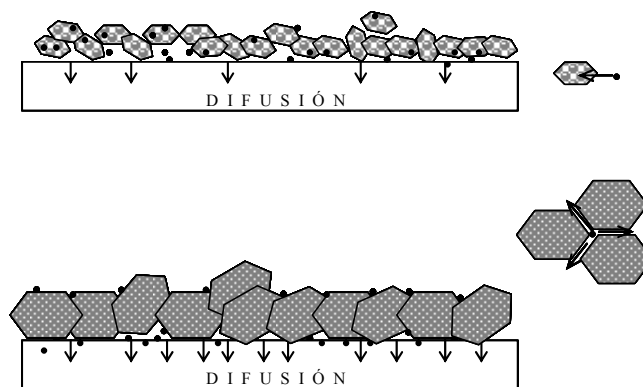


Fig. III.2.13. Simulación de la oclusión del ion plata en las partículas mesoporosas de tamaño medio más pequeño (arriba) y recorrido del ion plata entre las partículas de tamaño mayor de la arcilla caolinítica K1.

Por otro lado, se ha observado que la cantidad de cuarzo en la mezcla ayuda de alguna forma a la formación del color. El cuarzo está compuesto de sílice. Varios autores como Goldschmidt²⁴⁸, Plumet²⁴⁹ o Zacharariasen²⁵⁰ han definido escalas de vitrificación, donde se establece de forma cuantitativa la capacidad de un compuesto para formar vidrio. La sílice es considerada un formador de vidrio y, en un estudio más profundo, se puede considerar hasta qué concentraciones de sílice en la arcilla se favorece la coloración.

III.2.3.III. Espectroscopía Raman

Se han observado diferencias en el color en los vidrios tratados, y esto va unido a posibles cambios estructurales en el interior del vidrio. La Fig. III.2.14. muestra los espectros Raman y las deconvoluciones de estos vidrios.

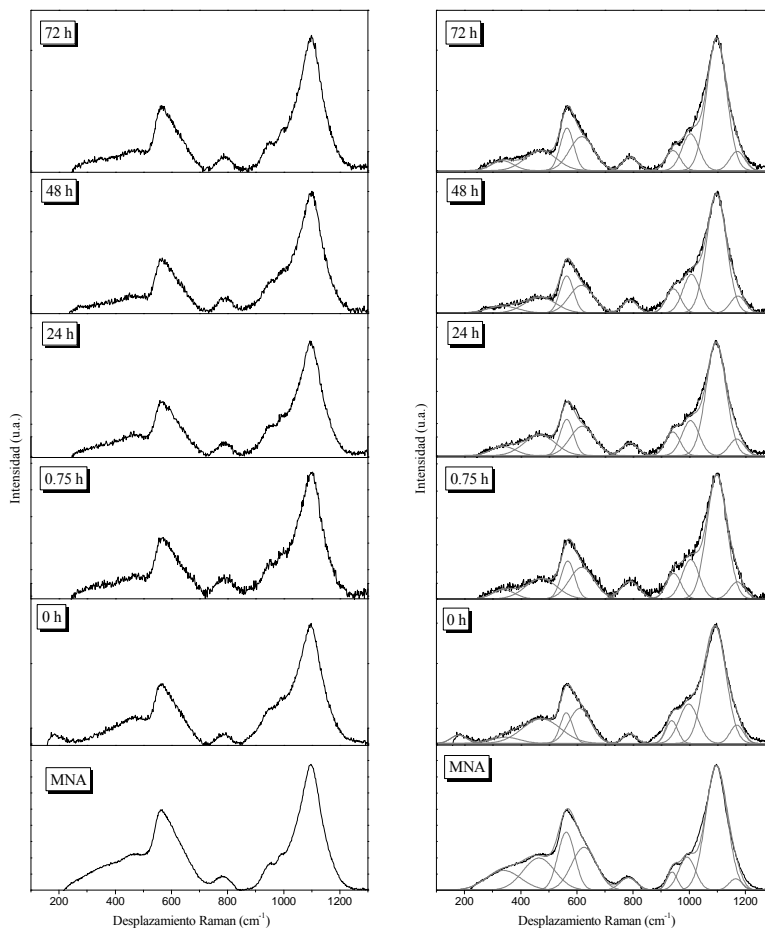


Fig. III.2.14. Espectros Raman y Deconvolución de los vidrios pintados con las fracciones de arcilla y el vidrio incoloro (0 h).

En esta figura no se evidencian grandes cambios comparados con el vidrio MNA original al incorporar plata en la superficie. En el vidrio a cero horas de sedimentación (VK1) aparece un banda en torno a 240 cm^{-1} , que no llega a aparecer en los otros vidrios. En el anterior capítulo se señaló que esta banda estaba relacionada con posibles enlaces Ag-O en la superficie del vidrio o bien a la presencia de Ag_2O en la superficie del mismo. El hecho de que no se observe esta banda en los demás espectros no significa que no existan dichos enlaces, ya que la superficie del vidrio es grande y estos enlaces pueden estar de forma localizada distribuidos. O bien puede indicar que la utilización de partículas de caolín de un intervalo de tamaños muy restringido da lugar a una mejor limpieza de la superficie del vidrio pintado.

La siguiente Tablas III.2.8. proporciona la posición y el área de las bandas obtenidas mediante la deconvolución de la Fig. III.2.14.

Tabla III.2.8. Posición y área de las bandas de deconvolución de los vidrios incoloros bases y los tratados a distintas temperaturas.

Asignación	VMNA	0.75K1	24K1	48K1	72K1
POSICIÓN DE BANDAS (cm ⁻¹)					
Q ⁴	1166	1171	1170	1173	1171
Q ³	1097	1098	1096	1097	1098
Q ²	993	1005	1005	1008	1005
Q ¹	939	945	942	944	942
Q ⁰	783	790	789	789	790
Q ^{0'}	626	617	620	617	618
Q ^{2'} & Q ^{1'}	562	568	564	564	565
Q ^{3'}	465	473	467	470	471
Q ^{4'}	338	339	338	336	335
AREA DE BANDA (%)					
Q ⁴	4	6	7	7	7
Q ³	71	60	62	62	65
Q ²	15	16	16	17	16
Q ¹	5	9	10	9	7
Q ⁰	6	8	6	5	5
Q ^{0'}	29	36	34	36	37
Q ^{2'} & Q ^{1'}	26	24	23	27	26
Q ^{3'}	27	30	31	26	28
Q ^{4'}	18	10	11	11	10

En esta Tabla III.2.8. se observan los cambios tanto de la posición de las bandas como del área con respecto al vidrio base VMNA. La zona Q es la que más diferencias se observan hacia mayores frecuencias. Las áreas Q³ tienden a disminuir mientras que Q⁴ y Q² aumentan.

Un análisis de las unidades estructurales Q, siguiendo las predicciones de Colombari de la polimerización de la red vítrea, se ha realizado en la siguiente Fig. III.2.15.

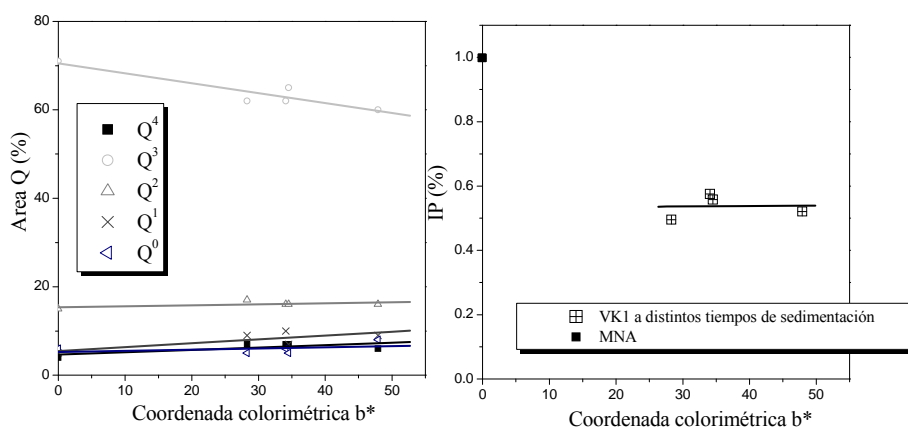


Fig. III.2.15. Representación de las áreas de deconvolución Q⁴, Q³, Q², Q¹ y Q⁰, y el índice de polimerización (Q²/Q) calculado de acuerdo con Colombari frente a la coordenada colorimétrica b*.

En esta Fig. III.2.15., el vidrio incoloro presenta un mayor contenido de unidades Q^3 , y una concentración muy parecida de las unidades Q^0 , Q^1 , Q^2 y Q^4 con los demás vidrios. Con el aumento de b^* se observa la disminución de las unidades Q^3 (despolimerización) con un ligero aumento de las unidades Q^0 , Q^1 y Q^4 , mientras que las Q^2 permanecen constantes. La aparición de color en estos vidrios implica la rotura de unidades Q^3 , que no se ve compensada con el aumento de las otras unidades. La determinación del índice de polimerización (IP) según Colombari, confirma que existe una gran despolimerización en comparación con el vidrio MNA original coincidiendo con los resultados del capítulo anterior. La diferencia de contenido de unidades Q^3 en estos vidrios no implica una gran despolimerización entre ellos como vemos en la gráfica de la derecha. Todos los vidrios tienen aproximadamente el mismo IP.

III.2.3.IV. Conclusiones del efecto del tamaño de partícula del caolín en la coloración Amarillo de Plata.

De acuerdo con todo lo analizado en este capítulo se puede concluir que se han obtenido vidrios con un valor mayor de b^* cuando se han utilizado las fracciones de arcilla para un tiempo de sedimentación de 0.75 horas, lo cual implica mayores tamaños de partícula de la arcilla y valores pequeños tanto de superficie específica como de porosidad y donde, además, la proporción de cuarzo y mica es máxima comparada con las fracciones posteriores. De alguna manera, las impurezas propias del caolín, en este caso, ayudan a obtener vidrios con un color más amarillo. Esto será discutido en capítulos posteriores.

Por otro lado, al disminuir el tamaño de partícula con el tiempo de sedimentación se ha conseguido una redistribución de las partículas coloidales reflejada tanto en los espectros de absorción como en las coordenadas colorimétricas. Esta redistribución implica un aumento de a^* y b^* que se traduce en nanopartículas de plata más grandes (puesto que R_{Doyle} aumenta) y una mayor concentración de ellas (dado que FWHM aumenta).

Finalmente, respecto a la modificación de la estructura vítrea por efecto de la difusión de plata, mediante espectroscopía Raman se muestra de nuevo que dicha modificación es dependiente del color obtenido (coordenada b^* , fundamentalmente) y por lo tanto del tamaño y distribución de las nanopartículas de plata en el interior del vidrio.

III.3. Influencia de la viscosidad de la barbotina para distintas arcillas en la coloración Amarillo de Plata

III.3. INFLUENCIA DE LA VISCOSIDAD DE LA BARBOTINA PARA DISTINTAS ARCILLAS EN EL COLOR “AMARILLO DE PLATA”

Tal y como se comentó en el Apartado III.1, el color amarillo de los vidrios pintados con la barbotina de AgNO_3 , arcilla y goma arábica, era diferente en función del tipo de arcilla utilizada. A su vez se comentó que la viscosidad de dicha mezcla era diferente dependiendo del tipo de arcilla, por lo que es posible que la viscosidad sea un factor también a tener en cuenta para obtener un determinado color amarillo en los vidrios. En dicho Apartado III.1 se ha realizado el estudio de todas las variables de la arcilla que podían afectar a la coloración final de los vidrios y, es por ello, por lo que en este nuevo Apartado se ha analizado como afecta la reología de las barbotinas, preparadas con dichas arcillas, al color de los vidrios pintados. Sin embargo, dado que es una gran cantidad de arcillas, se ha elegido solamente una representativa de cada familia (bentonitas, atapulgita y sepiolita), y se ha añadido agua para igualar todas las viscosidades y cuantificar las diferencias de color.

III.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS BARBOTINAS

III.3.1.1. Medida de la Plasticidad

La medida de la plasticidad se ha llevado a cabo mediante la determinación de los límites de Attemberg: límite líquido, límite plástico e índice de plasticidad. El objetivo es conocer estos parámetros para preparar las barbotinas y observar si tiene alguna influencia en la preparación de la mezcla. Este método se ha desarrollado ampliamente en el apartado de técnicas experimentales. Se ha elegido una arcilla de cada grupo principal, una arcilla caolinítica (K1), una bentonita (BT), la atapulgita (AT) y una sepiolita (SP400) y los resultados obtenidos se recoge en la Tabla III.3.1.

Tabla III.3.1. Valores del límite plástico y líquido según Attemberg.

ARCILLAS	L. Líquido (%)	L. Plástico (%)	I. Plástico (%)
K1	32.0	22.9	9.1
BT	86.2	-	-
AT	70.4	54.8	15.4
SP400	69.7	49.4	20.2

Las arcillas son altamente plásticas. Esta propiedad es consecuencia de la estructura laminar y acicular observados en las micrografías de MEB (Fig. II.14, 15, 16 y 17), del pequeño tamaño de partícula y de la alta capacidad de hinchamiento característica de las bentonitas. De la Tabla III.3.1. se deduce que el límite entre plástico y líquido para la arcilla caolinítica K1 es muy corto, con respecto a las demás arcillas. Además, esta arcilla necesita menos agua para superar el límite líquido y el límite plástico. El índice de plasticidad (**I. Plástico**) nos indica el margen de contenidos de agua en que la arcilla es trabajable. El I.Plástico obtenido para estas

arcillas está por debajo de los datos encontrados en la bibliografía²⁵¹⁻²⁵³. Sin embargo, están de acuerdo con los valores obtenidos de superficie específica (Tabla II.8), la más alta corresponde a la arcilla SP400 y la más baja a la arcilla caolinítica K1. Por otro lado, de acuerdo con el diagrama de Casagrande²⁵⁴, la clasificación de estas arcillas se presenta en la Fig. III.3.1. La arcilla caolinítica K1 se encuentra en el intervalo de arcilla con plasticidad media, mientras que la sepiolita SP400 y la atapulgita son altamente plásticas. De la Tabla III.3.1., se puede concluir que cuanto mayor I.Plástico más plásticas son las arcillas.

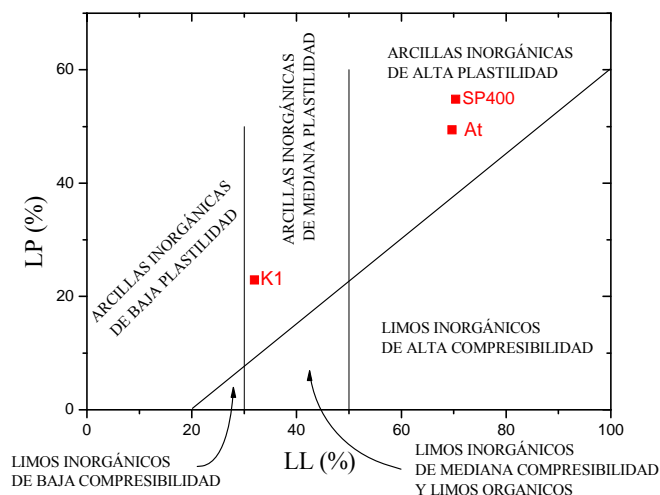


Fig. III.3.1. Representación gráfica del diagrama de Casagrande para las arcillas K1, SP400 y AT.

Es de tener en cuenta que para formar una buena mezcla con la sal de Ag y el aglomerante y extender bien dicha mezcla sobre la superficie del vidrio, se han tomado porcentajes de agua que superen el límite líquido de todas las arcillas.

III.3.1.II. Reología de las barbotinas

Todo fluido se va deformar en mayor o menor medida al exponerse a un sistema de fuerzas externas. Las propiedades reológicas de un fluido se fundamentan en la relación existente entre fuerza o sistema de fuerzas externas y su respuesta (deformación o flujo). Este sistema de fuerzas se representa matemáticamente mediante el esfuerzo cortante τ , mientras que la respuesta dinámica del fluido se cuantifica mediante la velocidad de deformación D .

Para realizar un estudio reológico de las barbotinas, se efectuaron medidas de viscosidad a temperatura ambiente. En apartados anteriores se ha observado que el mejor resultado en el color ha sido con las arcillas caoliníticas y, por este motivo, se añadió agua a las diferentes mezclas preparadas con una arcilla de cada familia de arcillas (bentonitas, atapulgita y sepiolita) con el fin de alcanzar la misma viscosidad que se obtiene cuando se utiliza caolín.

El procedimiento experimental para la elaboración las barbotinas fue el siguiente. Primero, se seleccionó una arcilla de cada familia: K1, SP400, AT y BT. A partir de aquí, la arcilla K1 fue mezclada únicamente con goma arábica en proporción aproximada 1:1. Se procedió a homogeneizar con agitación constante mediante una paleta de agitación (300 rpm) durante 30 minutos. A las restantes arcillas se fue añadiendo agua progresivamente hasta alcanzar la viscosidad de la mezcla con caolín (BT: 900, AT: 700 y SP400: 1000, donde el número a la derecha indica la cantidad en mL de agua adicionada), siguiendo el mismo procedimiento de homogenización anterior.

La Fig. III.3.2. muestra las curvas de fluidez (a), donde se representa el esfuerzo cortante o de cizalla (τ) frente a la velocidad de deformación (D), y las curvas de viscosidad (b) donde se representa la viscosidad (μ) en función de la velocidad de deformación, registrada en ambos casos entre 0 y 250 s^{-1} .

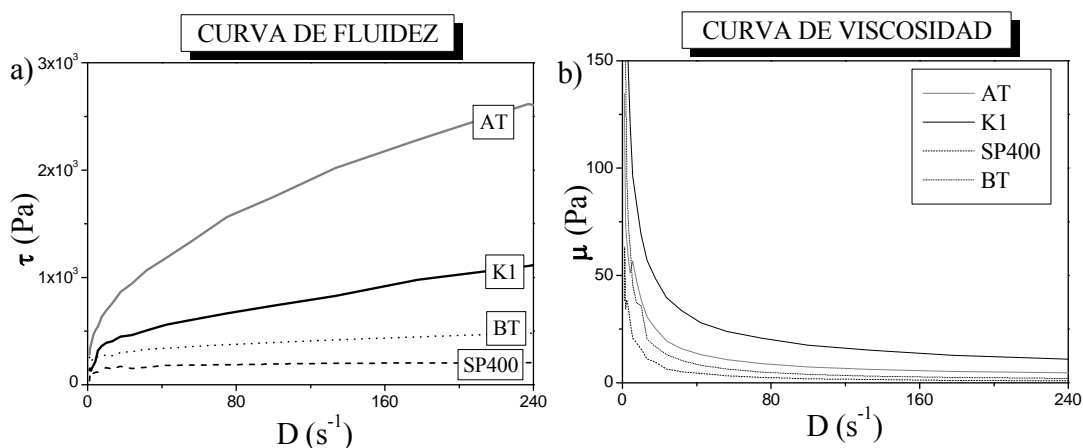


Fig. III.3.2. Curvas de fluidez (a) y viscosidad (b) de las barbotinas preparadas con goma arábica y agua para las arcillas K1, BT, AT y SP400.

Estas curvas reflejan el comportamiento reológico típico de un fluido no newtoniano (no lineal). Se caracteriza por una disminución de su viscosidad, o un aumento de su esfuerzo de cizalla, con la velocidad de deformación. Estas barbotinas se comportan como un sólido hasta que sobrepasa un determinado esfuerzo umbral (esfuerzo de cizalladura mínimo) a partir del cual se comporta como un líquido, es decir, es un fluido plástico. Este comportamiento se basa en la interacción de tipo van der Waals y puentes de hidrógeno entre las partículas suspendidas en el fluido, formando una capa de solvatación que da lugar a la constitución de coloides con tendencia a formar estructuras tipo gel, a la que se adhieren moléculas inmovilizando la fase continua hasta que se aplica un determinado esfuerzo de cizalla sobre ellas^{255, 256}.

Después de observar la variación de la viscosidad de estas barbotinas al añadir agua, se procedió a realizar un estudio donde, conociendo la viscosidad de la barbotina K1 con agua, se alcanzaran las mismas viscosidades con el resto de arcillas, añadiendo un porcentaje

determinado de agua y utilizando una velocidad de deformación similar a la que se realiza cuando se aplica la barbotinas sobre la superficie del vidrio con un pincel. Por tanto, se ha supuesto una velocidad de deformación constante de 10 s^{-1} y, para alcanzar una viscosidad adecuada para pintar con pincel, a la barbotina preparada con la arcilla K1 ha sido necesario adicionar un 11.1% de agua.

Los resultados se muestran en la Fig. III.3.3:

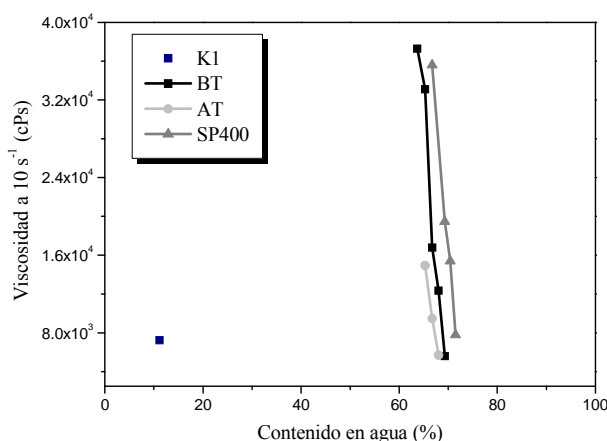


Fig. III.3.3. Variación de la viscosidad versus porcentaje de agua para cada arcilla con una $\mu = 7242 \text{ cPs}$ a 10 s^{-1} .

Mediante extrapolación en esta gráfica se obtienen diferentes valores de la cantidad de agua que hay que añadir a la barbotinas de las arcillas BT, AT y SP400 para conseguir la misma viscosidad que la que se obtiene con la arcilla K1. En la siguiente Tabla III.3.2. se recoge el porcentaje de agua necesario para que cada arcilla alcance la viscosidad de 7242 cPs. En este sentido los datos dados en la Tabla III.3.2. corresponden a la cantidad de agua adicionada a cada arcilla para alcanzar una misma viscosidad en todas ellas.

Tabla III.3.2. Porcentaje de agua para cada arcilla con una $\mu = 7242 \text{ cPs}$ a 10 s^{-1} .

ARCILLAS	H ₂ O (%)
K1	11.1
BT	68.9
AT	67.5
SP400	71.6

III.3.2. FORMULACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS BARBOTINAS

A partir de los porcentajes de la Tabla III.3.2., se han recalculado las composiciones de las barbotinas para obtener la misma viscosidad en todas ellas, y se han pintado sobre el vidrio MNA para posteriormente llevar a cabo el tratamiento térmico a 580 °C durante 2 horas. En la Tabla III.3.3. se presentan las composiciones de las nuevas barbotinas así como las de las

antiguas a modo de comparación. Y en dicha también se recogen los nombres de los vidrios pintados obtenidos a partir de dichas barbotinas.

Tabla III.3.3. Composición de las diferentes barbotinas estudiadas y nombres de los vidrios pintados correspondientes.

COMPONENTES (%) ARCILLAS	Arcilla	AgNO ₃	H ₂ O	Goma Arábica	Vidrios Pintados
IGUAL VISCOSIDAD ($\mu = 7242 \text{ cPs a } 10 \text{ s}^{-1}$)					
K1	43	14	10	33	AVK1
BT	17	6	65	13	AVBT
AT	17	6	64	13	AVAT
SP400	15	7	68	12	AVSP400
DISTINTA VISCOSIDAD					
K1	48	16	0	36	VK1
BT	48	16	0	36	VBT
AT	48	16	0	36	VAT
SP400	48	16	0	36	VSP400

III.3.3. CARACTERIZACIÓN DEL COLOR AMARILLO DE PLATA EN VIDRIOS PINTADOS CON BARBOTINAS DE IGUAL VISCOSIDAD

III.3.3.I. Espectroscopía UV-Vis

De igual modo que en apartados anteriores, una vez pintados los vidrios, y después del tratamiento térmico, se observa una significativa coloración amarilla. La nomenclatura de estos vidrios comienza con una A (por el hecho de haber adicionado agua para alcanzar la misma viscosidad) delante del nombre asignado en el Apartado III.1, es decir ahora serán las muestras: AVK1, AVAT, AVBT y AVSP400, correspondientes a las barbotinas preparadas con caolín K1, atapulgita (AT), bentonita (BT) y sepiolita (SP400), respectivamente.

La caracterización óptica (Fig. III.3.4. (a)) de estos vidrios mediante espectroscopía UV-Vis muestra la característica banda sobre los 420 nm, asociada con la coloración porque se atribuye a la presencia de partículas de plata metálica inmersas en la matriz vítrea. A modo de comparación, se ha representado la Fig. III.3.4. (b) de los vidrios pintados con las mismas arcillas sin añadir agua, y caracterizados en el Apartado III.1.

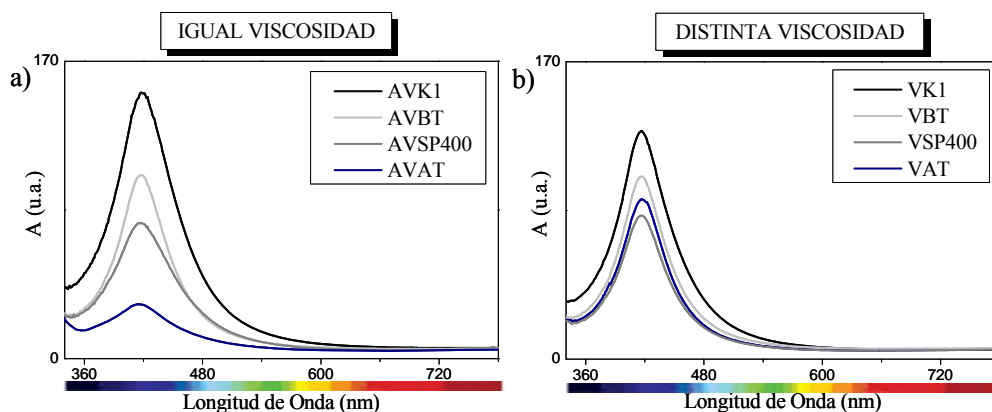


Fig. III.3.4. Espectros de absorción óptica de los vidrios pintados con barbotinas de la misma viscosidad.

Esta Fig. III.3.4. (a) muestra distintos espectros según el tipo de arcilla, en relación a intensidad y anchura de las bandas. Si se aplican las predicciones de la teoría de Mie, estos espectros nos indican que contienen partículas de plata esféricas, y según la siguiente secuencia que va de mayor a menor concentración de partículas: $AVK1 > AVBT > AVSP400 > AVAT$. Por otro lado, a pesar de que las barbotinas tenían todas la misma viscosidad que la del caolín, es de nuevo este vidrio es el que mayor coloración presenta (mayor anchura e intensidad de banda). Es decir, en principio la viscosidad del medio no es el factor que más influye en la coloración amarillo de plata del vidrio, sino que es el tipo de arcilla fundamentalmente y las propiedades de ésta tal y como se ha visto en el Apartado III.1.

En la Fig. III.3.4. (b) de los vidrios pintados con barbotinas a distinta viscosidad (sin adicionar agua), se observa la misma banda a 420 nm, pero las intensidades y anchura de banda son distintas a la Fig. III.3.4. (a). Al añadir agua a las barbotinas se han producido unos cambios que son perceptibles en los espectros de absorción. Lo más singular de ambos espectros es que AVK1 ha crecido en intensidad con respecto a VK1, mientras que AVAT ha disminuido considerablemente con respecto a VAT.

En la Tabla III.3.4. se presentan los valores de anchura a mitad de altura (FWHM), intensidad y posición de estas bandas, así como las ya dadas en el Apartado III.1 y correspondientes a estas mismas arcillas pero cuyas barbotinas se caracterizaban por poseer una viscosidad distinta para una misma concentración de $AgNO_3$ /arcilla.

Tabla III.3.4. Datos del radio medio R del plasmon superficial de resonancia producida por las nanopartículas de plata según la ecuación de Doyle para vidrios pintados con barbotinas a igual y distinta viscosidad.

Vidrios	Ec. Doyle		
	FWHM (nm)	λ (nm)	R_{Doyle} (nm)
IGUAL VISCOSIDAD			
AVK1	75	419	1.73
AVBT	59	419	2.21
AVAT	81	419	1.60
AVSP400	71	419	1.83
DISTINTA VISCOSIDAD			
VK1	65	416	1,96
VBt	57	417	2,25
VAT	57	417	2,25
VSP400	58	416	2,20

Para vidrios pintados con barbotinas de igual viscosidad, se mantiene la posición de la banda y se observa que al aumentar el ancho de banda las partículas coloidales disminuyen su tamaño. Además, es la atapulgita la que origina partículas de menor tamaño, mientras que la bentonita da lugar a las de mayor. Para vidrios pintados con barbotinas de distinta viscosidad, disminuye ligeramente la posición de la banda predominante así como la anchura media de dicha banda, en relación con la que se obtiene cuando las barbotinas poseen la misma viscosidad. Al aplicar la ecuación de Doyle, se obtienen partículas de tamaños mayores cuando las barbotinas utilizadas poseen distintas viscosidades. No obstante, teniendo en cuenta las limitaciones de la ecuación de Doyle, se puede decir que al desplazarse esta banda a menores longitudes de onda los valores de R son menores y con una distribución o concentración de partículas menos densa que aquellas obtenidas cuando los vidrios pintados con barbotinas de igual viscosidad.

La Fig. III.3.5. muestra la relación entre anchura de banda y el radio medio obtenido a partir de la ecuación de Doyle tanto para los vidrios pintados con barbotinas a igual viscosidad como a distinta.

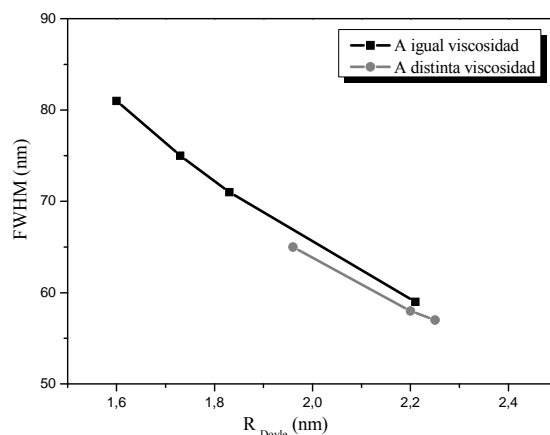


Fig. III.3.5. Representación gráfica de la anchura de la banda de 420 nm frente al radio medio de las nanopartículas, calculado a partir de la ecuación de Doyle.

Si se considera la intensidad de la banda predominante constante, se observa en la Fig. III.3.5. que para ambos tipos de vidrio, existe una clara correlación entre la anchura de banda y el radio de las partículas. Al disminuir la anchura aumenta el tamaño de partícula de plata, siendo esta relación más acusada para los vidrios pintados con barbotinas de igual viscosidad.

III.3.3.II. Colorimetría

Como en apartados anteriores, se han calculado las coordenadas de color CIELab a partir de los espectros de absorción de los vidrios tratados. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla III.3.5., además de los ya aportados en el Apartado III.1 a modo de comparación.

Tabla III.3.5. Coordenadas colorimétricas CIELab para vidrios pintados con barbotinas a igual y distinta viscosidad.

VIDRIOS	L*	a*	b*	Simulación Óptica	Color Experimental
IGUAL VISCOSIDAD					
AVK1	86.2 ± 0.9	-2.7 ± 0.8	66.8 ± 5.0		
AVBT	90.8 ± 0.5	-7.7 ± 0.2	46.1 ± 3.3		
AVAT	90.9 ± 1.7	-5.1 ± 1.4	41.7 ± 6.0		
AVSP400	93.6 ± 1.1	-7.8 ± 0.7	36.7 ± 7.6		
DISTINTA VISCOSIDAD					
VK1	89.0 ± 1.2	-5.4 ± 1.0	56.7 ± 5.8		
VBT	90.0 ± 1.7	-7.4 ± 0.4	47.3 ± 2.9		
VAT	92.4 ± 0.8	-8.3 ± 0.4	40.7 ± 4.0		
VSP400	92.2 ± 0.3	-8.1 ± 0.2	41.2 ± 2.8		

En el diagrama de color a*-b* y L* (Fig. III.3.6.) se muestra la ubicación orientativa del color de estos vidrios dentro del sistema CIELab.

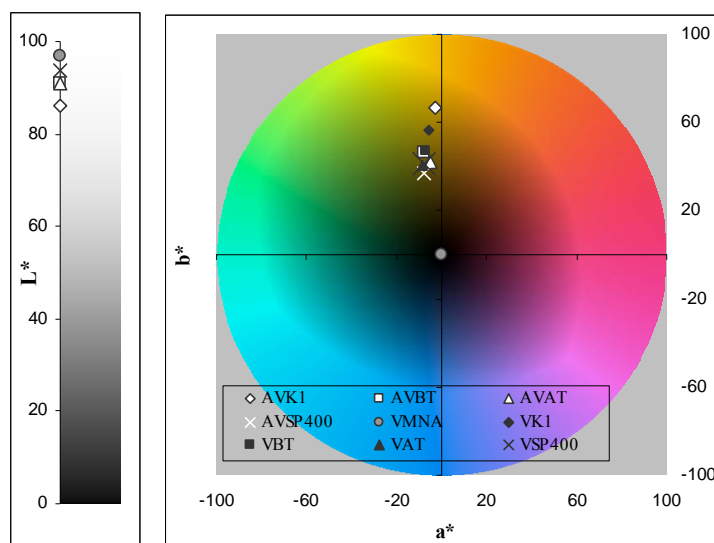


Fig. III.3.6. Simulación del color en el espacio CIELab obtenido para los vidrios pintados con barbotinas de igual y distintas viscosidades.

En este espacio CIELab se observa que todos los vidrios se encuentran en la región verde-amarillo, con un alto valor de luminosidad. Tal y como se observó en los espectros de absorción, el vidrio AVK1 es la que presenta una coloración más fuerte comparada con los demás vidrios. Al añadir agua a las barbotinas (y obtener la misma viscosidad en ellas) se observa que el color obtenido depende también de cada arcilla. Así, para los vidrios VBT y VAT el color es el mismo que el de los vidrios AVBT y AVAT, mientras que para el vidrio VK1 aumenta, respecto al AVK1 y, para el vidrio VPS400 disminuye, respecto al AVPS400. Si se observa la Tabla III.3.4. (donde se recogen los valores de FWHM y de R) también son estos vidrios, los pintados con caolín K1 y SP400, los únicos que presentan variaciones entre una barbotina y otra.

La Fig. III.3.7. muestra la disminución de ambos grupos de la luminosidad (L^*) con el aumento de color (a^* y b^*), más acusado para los vidrios pintados con igual viscosidad.

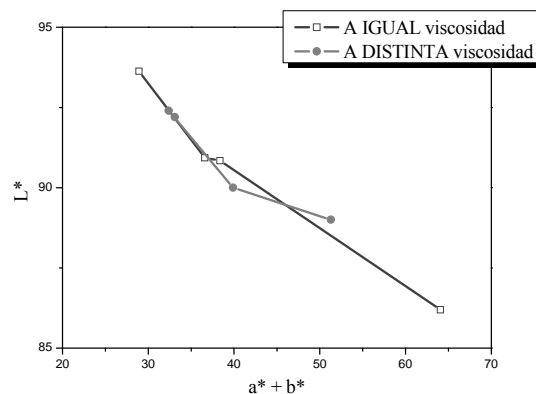


Fig. III.3.7. Representación de L^* frente la suma de las coordenadas a^* y b^* para los vidrios pintados con igual y distinta viscosidad.

Con objeto de relacionar la ecuación experimental de Doyle y el color de los vidrios pintados con barbotinas de igual y distinta viscosidad, se ha representado en la Fig. III.3.8. las coordenadas colorimétricas a^* y b^* frente (a) a FWHM y (b) al radio medio de las partículas de plata calculado por la ecuación de Doyle.

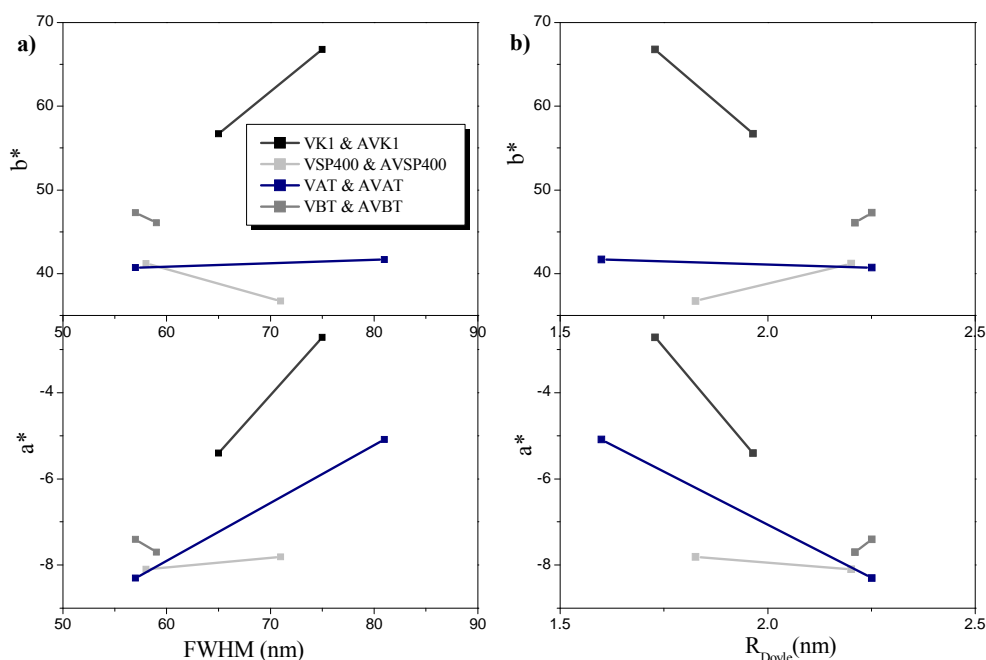


Fig. III.3.8. Representación de las coordenadas colorimétricas a^* y b^* frente (a) a FWHM y (b) al radio medio de las partículas de plata calculado por la ecuación de Doyle

En esta Fig. III.3.8. se observa, por un lado, el comportamiento del color (tanto de la coordenada a^* como b^*) en aumento cuando la anchura de banda aumenta al mismo tiempo que disminuye el tamaño de partícula, es decir, que con el color aumentan el número de partículas de Ag y tienden a hacerse más pequeñas. Por otro lado, de manera individual, VBT no presenta cambios en el color con la barbotina. En VK1 y AVK1 existe un aumento del color (de 1.96 a 1.73) con la anchura de banda tanto para a^* como para b^* . VAT y AVAT disminuye bruscamente a^* con la anchura de banda (aumenta R) mientras que b^* permanece constante. Finalmente, VSP400 y AVSP400 sufren ligeros cambios de a^* y b^* con la FWHM (de manera inversa se refleja con R).

De acuerdo con estos resultados, al aumentar b^* y disminuir a^* para VK1 y AVK1 se esperan formación de aglomerados ya que crece R_{Doyle} con estos cambios, y se confirma que al disminuir en color verde ($a^* < 0$) aumenta el tamaño de partícula. Para VAT y AVAT, la disminución de a^* implica un aumento del tamaño de las partículas pero no de la cantidad de ellas, ya que b^* apenas varía.

Por otro lado, como la formulación de las barbotinas es distinta, es importante tener en cuenta que, los vidrios pintados con barbotinas de igual viscosidad llevan además agua y ésta diluye la cantidad de plata y arcilla, es decir, la proporción de estos componentes en cada barbotina es distinta (a diferencia de los vidrios pintados con barbotinas de diferente viscosidad en las que las proporciones de cada componente es la misma siempre). En la Fig. III.3.9. se representa la coordenada b^* en función de la concentración de cada componente existente en las barbotinas con distinta e igual viscosidad, sin tener en cuenta qué tipo de arcilla se utiliza en cada caso.

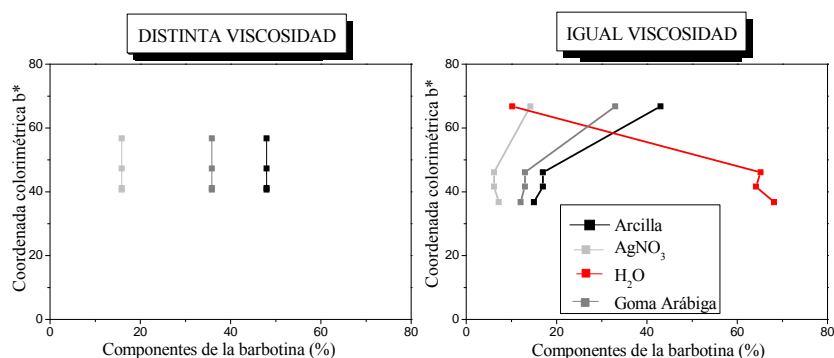


Fig. III.3.9. Representación de la coordenada colorimétrica b^* en función de los contenidos de los componentes de las barbotinas cuando éstas poseen distintas o iguales viscosidades.

De acuerdo con estas Figuras, se puede comprobar que al utilizar barbotinas con distinta viscosidad (y por ello la concentración de cada componente en cada barbotina es la misma para los 4 tipos de muestra), el color de los vidrios dependen del tipo de arcilla, tal y como se indicó el Apartado III.1, obteniendo mayor coloración para el vidrio VK1, es decir, el que utilizaba caolín K1. Sin embargo, al observar la gráfica de los vidrios pintados con barbotinas de igual viscosidad, la coloración aumenta al aumentar el contenido en nitrato de plata, arcilla y goma arábica, mientras el contenido de agua decae, especialmente para AVK1, lo cual significa que la plata está menos diluida en estas barbotinas y por ello se obtienen coloraciones ligeramente más fuertes.

Por último, en el Apartado III.3.1.I se determinaron los límites líquido y plástico de estas arcillas. El contenido de agua necesario para que la barbotina sea suficientemente viscosa y pueda sea manejable está íntimamente unido con la plasticidad de la arcilla. En este sentido, es posible que el límite líquido sea un factor adicional que pueda influir en el color del vidrio y no lo sea la viscosidad de la arcilla. Es por ello por lo que se ha llevado a cabo un ajuste por regresión múltiple lineal considerando como variable dependiente la coordenada colorimétrica b^* de los vidrios pintados con barbotinas de misma y distinta viscosidad y, las variables

independientes, el límite líquido (LL) y el contenido de agua necesario para que las viscosidades de la barbotinas sean iguales.

La ecuación de regresión lineal según este modelo:

$$b^* = 69,5472 - 0,040685 \cdot H_2O - 0,329624 \cdot LL \quad (\text{Ec. III.3.1})$$

En la Tabla III.3.6. se recogen los resultados obtenidos del análisis de regresión múltiple.

Tabla III.3.6. Análisis de regresión múltiple para independientes el límite líquido (LL) y el contenido de agua para que las viscosidades de la barbotinas sean iguales (variables independientes) y la coordenada b^* (variable dependiente).

REGRESION MULTIPLE					
Variables Independientes	Valor P				
H ₂ O	0.6609				
LL	0.0697				
ANOVA					
Variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	Relación F	Valor P
Entre grupos	2	410,098	205,049	3,62	0,1067
Dentro de los grupos	5	283,291	56,6582		
Total (Corr.)	7	693,39			

De acuerdo con el valor P (0,1067) de la Tabla III.3.6., se observa que es mayor de 0.1 y no existe una relación estadística significativa entre las variables con un grado de confianza del 90 %. Sin embargo, el alto valor P proporcionado por la variable independiente H₂O (0.6609) indica que este término no es significativo y puede ser eliminado. En cuanto al LL, es menor de 0.1 podría existir una relación estadística entre el color (coordenada b^*) y el límite líquido.

Con objeto de juzgar la magnitud relativa de los valores residuales (la diferencia entre el valor observado y el ajustado) con respecto a la variable dependiente b^* , se ha realizado un ajuste a partir del citado modelo de regresión múltiple y, en la Fig. III.3.10., se muestra la línea que relaciona el efecto del componente con el límite líquido (LL). Se considera el efecto del componente como un término definido por $B_j(x_{ij} - X_j)$, es decir, que multiplica el valor central de la variable independiente X_j por el valor asociado a su coeficiente de regresión B_j . En dicha Figura se observa como el efecto del componente es mínimo para un límite líquido alrededor del 70%, independientemente de la viscosidad que posean las barbotinas.

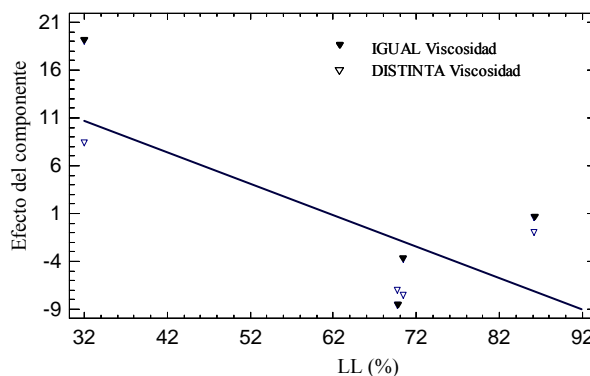


Fig. III.3.10. Representación del efecto del componente frente a la variable independiente límite líquido de las arcillas.

A la vista de todos estos resultados, cuando añadimos agua a las barbotinas para poder pintar sobre el vidrio con una misma viscosidad, se observa un aumento de b^* para VK1 y una disminución para VSP400, permaneciendo constantes los otros vidrios. Este efecto está también unido al tamaño de las partículas de plata inmersas en el vidrio, según se obtiene a partir de la ecuación de Doyle. Además, el límite líquido (LL) de la arcilla es una variable importante a tener en cuenta en la coloración, ya que cuanto menor sea el LL mayores valores de b^* se obtienen. Este resultado está de acuerdo con lo que se acaba de comentar en el párrafo anterior, por lo que se puede concluir que es el tipo de arcilla y, por lo tanto, su plasticidad la que influye en el color de los vidrios pintados con iguales concentraciones de plata.

III.3.3.III. Espectroscopía Raman

De acuerdo a todo lo que se ha comentado en los Apartados anteriores, el desplazamiento de b^* hacia valores más positivos observado en estos vidrios, da indicios de un mayor número de agregados de plata formados y, por tanto, es posible que se observen mayores cambios estructurales en el interior del vidrio que en los vidrios con distinta viscosidad estudiados en el Apartado III.1.2.V. Este estudio se ha realizado a partir de los espectros Raman de los vidrios pintados. La Fig. III.3.11. muestra los espectros Raman y las deconvoluciones de estos vidrios.

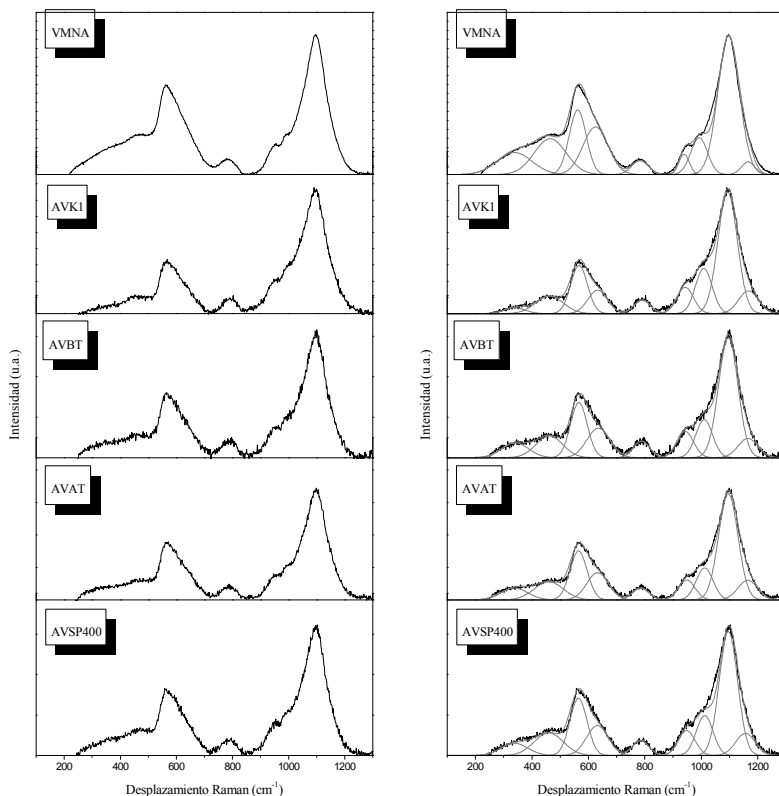


Fig. III.3.11. Espectros Raman y Deconvolución de los vidrios pintados con barbotinas de la misma viscosidad.

Aunque en esta Fig. III.3.11. los espectros Raman no muestran grandes cambios al introducir plata en la estructura vítrea respecto al vidrio VMNA, sin embargo es posible que la estructura esté cambiando, aunque solo sea ligeramente. En la Tabla III.3.7. se recogen los valores de posición de bandas Q y áreas obtenidas a partir de los espectros de deconvolución.

Tabla III.3.7. Posición y área de las bandas obtenidas a partir del espectro de deconvolución de los vidrios pintados con barbotinas de la misma viscosidad.

Asignación	VVMNA	AVK1	AVBT	AVAT	AVPS400
	POSICIÓN DE BANDA (cm ⁻¹)				
Q ⁴	1166	1167	1166	1165	1157
Q ³	1097	1092	1095	1096	1096
Q ²	993	1008	1011	1012	1012
Q ¹	939	943	943	948	948
Q ⁰	783	791	787	785	785
Q ^{0'}	626	633	635	633	632
Q ^{1'} & Q ^{2'}	562	566	566	565	565
Q ^{3'}	465	462	463	460	460
Q ^{4'}	338	339	340	338	338

Asignación	VVMNA	AVK1	AVBT	AVAT	AVPS400
AREA DE BANDA (%)					
Q^4	4	11	9	11	11
Q^3	71	56	57	59	56
Q^2	15	18	16	15	17
Q^1	5	10	11	10	10
Q^0	6	5	7	6	6
$Q^{0'}$	29	21	27	26	25
$Q^{1'} \& Q^{2'}$	26	44	31	37	38
$Q^{3'}$	27	24	26	23	25
$Q^{4'}$	18	11	17	14	12

En la Tabla III.3.7. se observa que la variación en el desplazamiento de las bandas con respecto a VMNA tiende hacia mayores longitudes de onda en la rama Q, mientras que en la Q' no se observa diferencias únicamente en la unidad $Q^{0'}$. Con respecto al área de dichas bandas, existe un claro aumento de las unidades Q^4 y una disminución de las unidades Q^3 , que se ve reflejado en la rama Q' con un aumento de $Q^{1'}$ y $Q^{2'}$.

A partir de un análisis de estas unidades estructurales Q (siguiendo la interpretación de Colomaban) y que están relacionadas con la polimerización de la red vítrea, tanto para los vidrios pintados con barbotinas de igual o de distinta viscosidad, y a modo de comparación, se realizó la siguiente representación frente a la coordenada colorimétrica b^* .

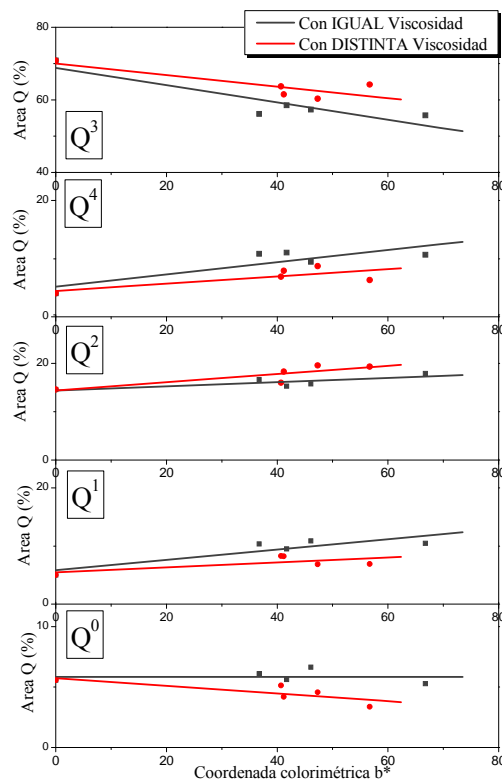


Fig. III.3.12. Representación de las unidades Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 y Q^0 , de los vidrios pintados respecto a la coordenada colorimétrica b^* .

En esta Figura III.3.12. se observa que el VMNA presenta inicialmente un alto contenido de unidades Q^3 , baja concentración de unidades Q^2 y muy baja de unidades Q^0 , Q^1 y

Q^4 , como se ha indicado en apartados anteriores. No obstante, una vez que el vidrio está tratado con Ag y dentro de él se han formado las correspondientes nanopartículas, las unidades Q^3 disminuyen mientras que Q^4 aumenta tanto para los vidrios pintados con las barbotinas a igual y distinta viscosidad con b^* . Q^2 y Q^1 aumentan levemente para ambos, Q^0 permanece constante con igual viscosidad, pero a distinta viscosidad disminuye con b^* .

Para cuantificar en qué medida varían las unidades Q^3 y Q^4 y confirmar así, si polimeriza o despolimeriza la red vítrea, se han estudiado las pendientes de cada uno de los ajustes lineales en la siguiente Tabla III.3.8.

Tabla III.3.8. Pendientes de los ajustes lineales ($y = ax + b$) de las unidades estructurales Q^3 y Q^4 para los vidrios pintados con igual y distintas viscosidad.

Unidades Q	Con IGUAL Viscosidad	Con DISTINTA Viscosidad
Q^3	-0,23	-0,16
Q^4	0,1	0,06

Primero se observa, si consideramos valores absolutos, que la cantidad de unidades Q^3 es mayor que Q^4 , por tanto en ambos casos, un número mayor de unidades Q^3 se rompen al mismo tiempo que se forman Q^4 , por lo tanto, existe una despolimerización de la red vítrea en la superficie en ambos casos. Y por último, los vidrios a igual viscosidad tienen menor concentración de Q^3 y mayor Q^4 , y viceversa para los vidrios con distintas viscosidad. De este último resultado se concluye que los vidrios con igual viscosidad están despolimerizados en menor medida, debido a la incorporación de agua en las primeras barbotinas, agua necesaria para igualar la viscosidad.

Un estudio del índice de polimerización (IP) de todos los vidrios, utilizando el método de Colombari, confirman estos últimos resultados en la siguiente Fig. III.3.13.

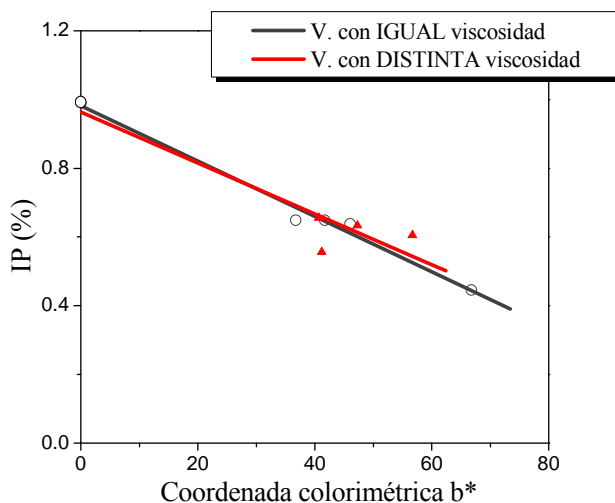


Fig. III.3.13. Índice de polimerización (Q^3/Q^4) calculado de acuerdo con Colombari versus la coordenada colorimétrica b^* .

De igual modo que el caso anterior, se ha realizado un estudio de las pendientes de estas rectas (línea roja: - 0.007, línea gris: - 0.008), corroborando que los vidrios pintados con barbotinas de igual viscosidad están ligeramente más polimerizados, a pesar de que el color obtenido es menos amarillo en algunos casos. Las barbotinas preparadas con agua aumentan el color y refuerzan levemente la estructura superficial del vidrio.

Es posible que la adición de agua a las barbotinas para alcanzar la misma viscosidad en ellas sea un factor importante a la hora de modificar la estructura vítrea y, en definitiva, los valores de las unidades estructurales Q^n . Así se puede observar en las Figuras anteriores que en los vidrios pintados con barbotinas a las que se ha adicionado agua, el porcentaje de grupos Q^3 disminuye en mayor medida que en los vidrios pintados con barbotinas a las que no se ha adicionado agua. Como el vidrio posee una mayor concentración de grupos Q^3 , posiblemente el agua utilizada en la barbotina sirva para también romper estos grupos (mientras se produce la difusión de plata, sodio y potasio) dando lugar a un mayor contenido en grupos Q^2 y Q^1 . El aumento en las unidades Q^4 puede ser debido a que parte de las Q^3 polimericen por efecto de la temperatura. Así puede verse en la Tabla III.3.7., que el vidrio pintado con caolin, AVK1, es el que mayor variación presenta de las unidades Q^3 (las cuales disminuyen) y Q^2 (las cuales aumentan) y es el que mayor valor de b^* (color amarillo) presenta. Por lo tanto, para obtener altos valores de b^* es necesario que las unidades Q^3 disminuyan, bien sea por la rotura producida durante la difusión de los iones alcalinos o bien por la rotura originada por el agua presente en la barbotina.

III.3.3.IV. Conclusiones de la viscosidad de la barbotina para distintas arcillas en la coloración Amarillo de Plata

A partir del estudio de color realizado para vidrios pintados con barbotinas de distinta viscosidad se concluye que el factor que predomina en la coloración sigue siendo el tipo de arcilla fundamentalmente, tal como se concluyó en el Apartado III.1, y no la viscosidad de la barbotina y algo el contenido de agua añadido para igualar dicha viscosidad, según los resultados obtenidos mediante las tablas ANOVA y la regresión múltiple. Sin embargo, si la cantidad de agua añadida es la necesaria para que la arcilla no encuentre resistencia a ser moldeada, es decir, su límite líquido, se ha encontrado que sí que afecta a la coloración, donde se ha comprobado que se obtienen valores de b^* altos cuanto menor sea éste. De esta manera, la arcilla K1 es la que menor índice de plasticidad y la que mayores valores de b^* se obtiene, tanto para vidrios pintados con barbotinas de igual (AVK1) y distinta viscosidad (VK1).

Las diferencias de color entre ambos grupos de vidrios, es debida en parte al cambio de las formulaciones originales, ya que al añadir agua se disminuye la concentración de arcilla y sal de plata.

En cuanto a los cambios estructurales observados mediante espectroscopía Raman, se observa lo mismo que lo analizado en experimentos anteriores, la superficie se encuentra despolimerizada. En cambio, al adicionar agua a las barbotinas se produce una ligera protección de la superficie del vidrio, obteniendo un IP un poco más bajo para los vidrios pintados con barbotinas de distinta viscosidad.

III.4. Estudio de la influencia de la presencia de óxidos en las arcillas en la coloración Amarillo de Plata

III.4. ESTUDIO DE CÓMO INFLUYE LA PRESENCIA DE ÓXIDOS EN LAS ARCILLAS EN LA COLORACIÓN “AMARILLO DE PLATA” EN VIDRIOS

En los capítulos anteriores se ha estudiado como influye el tipo de arcilla y la viscosidad de la barbotina preparada con ésta en la coloración Amarillo de Plata. Ahora bien, las arcillas comunes no son completamente arcillas puras y contienen en su composición diferentes óxidos de Si u otros elementos metálicos (Al, Fe, Ti, etc) en mayor o menor proporción dependiendo de dónde se encuentre el yacimiento así como la pureza de éste. En un estudio reciente (ver Anexo II) se ha demostrado una posible influencia del contenido de hierro en mezcla de arcillas en el color amarillo de plata. En dicho estudio se utilizaron arcillas comunes diferentes a las fases puras de arcilla empleadas hasta ahora para esta tesis. Además, hay que tener en cuenta que los artistas medievales hacían uso de gran variedad de arcillas en las que estaban presentes, además del hierro, el SiO_2 , Al_2O_3 , etc. En este sentido, se ha estudiado la importancia que puedan tener en el color estos óxidos en las arcillas, teniendo en cuenta tanto los compuestos minoritarios (TiO_2 , SnO) como los mayoritarios (SiO_2 , Al_2O_3), y se han incluido otros óxidos atípicos (MnO_2 , NiO y ZnO) como constituyentes de las arcillas para así realizar un estudio más general sobre la influencia de óxidos.

III.4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS

Para este estudio se emplearon los siguientes óxidos comerciales (Fluka y MERCK) con un grado de alta pureza: SiO_2 (99.0 %), Al_2O_3 (99.0 %), Fe_2O_3 (99.0 %), NiO (99.0 %), TiO_2 (99.9 %), SnO (95.0 %), MnO_2 (99.0 %) y ZnO (99.0 %).

III.4.1.1. Tamaño de partícula

En la siguiente Fig. III.4.1. se han representado las distribuciones granulométricas de los óxidos comerciales, mientras que en la Tabla III.4.1. se ha recogido los valores medios de tamaño de partícula y la dispersión.

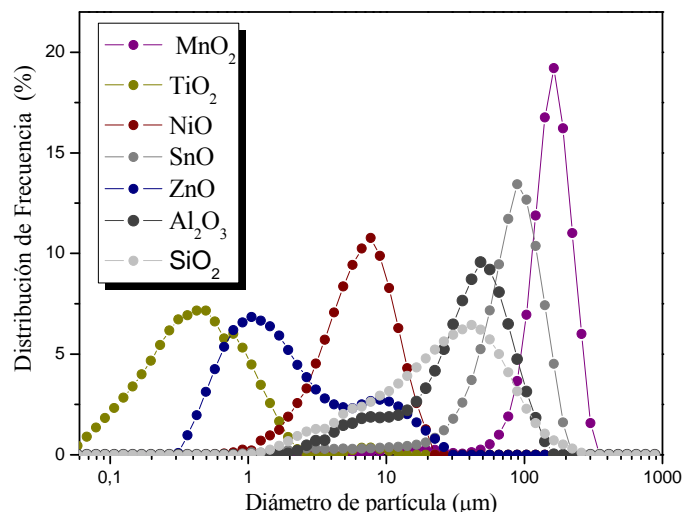


Fig. III.4.1. Distribuciones granulométricas de los óxidos comerciales.

Tabla III.4.1. Tamaño medio obtenido mediante láser de los óxidos comerciales.

Oxidos	Tamaño Medio (μm)
TiO ₂	0.4 ± 0.05
ZnO	1.5 ± 2.1
SiO ₂	26.2 ± 2.1
Al ₂ O ₃	37.6 ± 2.6
NiO	6.1 ± 3.0
SnO	76.3 ± 3.3
MnO ₂	152.8 ± 4.9

De acuerdo con la Fig. III.4.1. y la Tabla III.4.1., las distribuciones de tamaño de partícula muestran una distribución de tamaños monomodal salvo para el ZnO y el Al₂O₃ que son bimodales. Los intervalos de tamaños están comprendidos entre 0.05 y 2 μm para el TiO₂, entre 0.2 y 13 μm para el ZnO, entre 1 y 20 μm para el NiO, entre 2-200 para Al₂O₃, entre 1 y 200 μm para el SiO₂, entre 10 a 200 μm para el SnO y entre 50 y 400 μm para el MnO₂.

III.4.1.2. Adsorción de nitrógeno

En la Fig. III.52 (a) y (b) se muestran las isothermas de adsorción-desorción y la distribución del tamaño de poros obtenida para los óxidos comerciales, respectivamente.

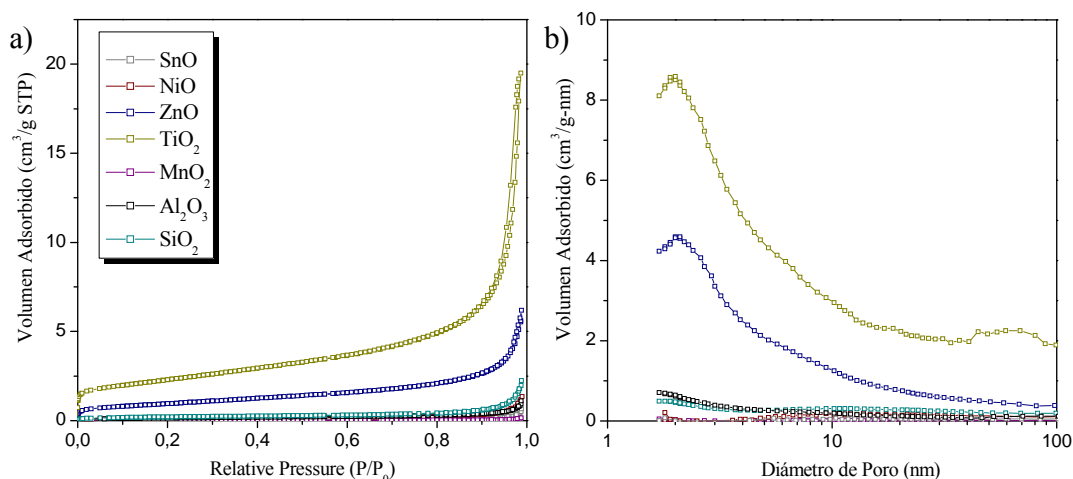


Fig. III.4.2. (a) Isothermas de adsorción-desorción a 77.3 K y (b) distribución del tamaño de poros de los óxidos.

Las isothermas de adsorción-desorción (Fig. III.4.2. (a)) de estos óxidos son todas de tipo IV, características de sólidos con mesoporos, si bien la presencia de un muy pequeño bucle de histéresis indican que dicha mesoporosidad es muy escasa en la mayoría de los óxidos. En la Fig. III.4.2. (b) se presenta la distribución de mesoporos determinada a partir del método BJH en la rama de adsorción. TiO₂ y ZnO presentan un gran número de mesoporos ($2 > d > 50$ nm) mientras que los demás óxidos apenas exhiben porosidad, tal y como se acaba de comentar.

A modo de resumen, se muestra en la siguiente Tabla III.4.2., la determinación de la superficie BET, el área de mesoporos, los tamaños y volúmenes de poro calculados mediante el método de Barret-Joyner y Halenda (BJH).

Tabla III.4.2. Parámetros texturales de los óxidos obtenidos a partir de la rama de adsorción.

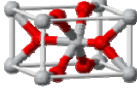
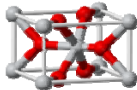
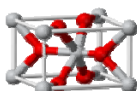
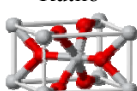
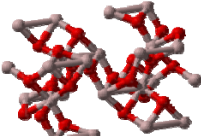
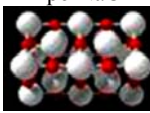
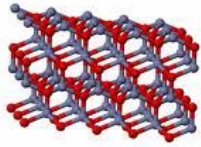
Óxidos	ASBET (m ² .g ⁻¹)	ASM (m ² .g ⁻¹)	VP (cm ³ .g ⁻¹)	TP (nm)
TiO ₂	80.62	61.05	0.0273	18.3
ZnO	34.43	26.17	0.0092	13.2
SiO ₂	0.66	0.48	0.0035	27.2
Al ₂ O ₃	0.49	0.36	0.0016	17.3
NiO	0.43	0.20	0.0020	38.5
SnO	0.17	0.07	0.0009	53.6
MnO ₂	0.04	0.02	0.0002	36.0

Es de destacar en esta Tabla III.4.2. la alta superficie específica BET del TiO₂, seguida de ZnO en comparación con los otros óxidos de escaso valor. La diferencia observada entre ASBET y ASM, para estos dos óxidos, nos informa de que deben presentar microporos ($d < 2$ nm), existiendo un mayor número de ellos para el TiO₂. Por último, el tamaño medio de poro es muy variado, máximo para SnO.

III.4.1.3. Algunas propiedades de los óxidos

En la siguiente Tabla III.4.3. se han recogido algunas de las propiedades de estos óxidos para posteriormente establecer relaciones con el color del vidrio pintado y su coordenada colorimétrica b^* , ya que, como se demostrará más adelante, durante la difusión de los iones alcalinos hacia la superficie, los óxidos tienen capacidad para formar vidrio y estas son la propiedades que más se relacionan con este proceso. Es preciso tener en cuenta que al calentar el SnO a 300°C en presencia de aire, se oxida²⁵⁷ a SnO₂, por ello, se ha considerado este óxido, ya que el SnO es tratado térmicamente hasta 580 °C durante el proceso de coloración-difusión de Ag.

Tabla III.4.3. Algunas de las propiedades de los óxidos.

ÓXIDOS	ESTRUCTURA	VOLUMEN Celdilla Unidad (Å ³)	I Coord	CALOR DE FORMACIÓN (kJ/mol)	POTENCIAL REDOX (V)	FUERZA DE ENLACE (kcal.mol ⁻¹)	M-O (Å)
SiO ₂	Rutilo 	62,07	6	-	2,34	158	0,73
MnO ₂	Rutilo 	46,54	6	-859	2,31	184	1,06
TiO ₂	Rutilo 	55,48	6	-520	0,71	96	1,88
SnO ₂	Rutilo 	71,47	6	-581	0,95	127	0,46
Al ₂ O ₃	Corindón 	302,72	6	-822	0,8	96	1,90
ZnO	Tipo NaCl  Zincite	10,91	4	-244	0,04	89	2,06
NiO		47,31	4	-548	0,55	66	0,72

III.4.2. FORMULACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS BARBOTINAS

Se ha tratado de utilizar la misma relación 1:3 AgNO_3 -arcilla, sustituyendo la cantidad de arcilla por la del óxido correspondiente. Por tanto, las cantidades necesarias para preparar la barbotinas han sido las siguientes: 16 % de AgNO_3 , 48 % de óxido y un 36 % de goma arábica. La preparación de la barbotinas se ha indicado en la parte experimental.

El vidrio empleado en este estudio ha sido el VTR, cuya composición química se encuentra en la Tabla II.1.

El tratamiento térmico fue el mismo que en capítulos anteriores, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta 580 °C durante 2 horas y a 1 °C/min la rampa de enfriamiento.

En la Tabla III.4.4. se presentan las composiciones de las nuevas barbotinas preparadas con dichos óxidos y los nombres de los vidrios pintados obtenidos a partir de dichas barbotinas.

Tabla III.4.4. Nombres de los vidrios pintados preparados con distintos óxidos.

Óxidos	Vidrios Pintados
TiO_2	VTi
ZnO	VZn
SiO_2	VSi
Al_2O_3	VAl
NiO	VNi
SnO	VSn
MnO_2	VMn

III.4.3. CARACTERIZACIÓN DEL COLOR AMARILLO DE PLATA EN VIDRIOS PINTADOS CON ÓXIDOS

Después del tratamiento térmico, únicamente unos vidrios mostraban un color amarillo claro sobre la superficie, otros permanecían incoloros y otros tantos aparecían con unas manchas negras adheridas a la superficie y difícil de retirar con la limpieza de la muestra. Estos vidrios se han denominado con la letra V seguida del elemento del óxido en cuestión (VSn, VMn, VSi, etc), mientras que para el vidrio base utilizado se ha designado como VVTR.

III.4.2.1. Espectroscopía UV-Vis

En la Fig. III.4.3. se muestra la caracterización óptica de estos vidrios mediante espectroscopía UV-Vis.

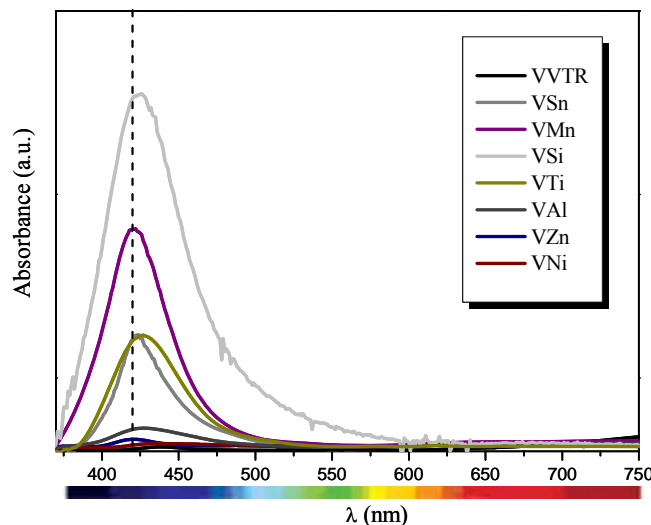


Fig. III.4.3. Espectros de absorción óptica de los vidrios pintados con los óxidos comerciales.

De acuerdo con la Fig. III.4.3., sólo el vidrio VNi presenta un espectro de absorción plano parecido al VVTR, lo que indica que es muy transparente. Todos los demás vidrios muestran en mayor o menor intensidad la banda de 420 nm, correspondiente a la absorción de plasmones de resonancia de la plata, donde se ha situado una línea discontinua debido a que se observa un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores para algunos vidrios. Este desplazamiento suele ir unido a un incremento del tamaño de partícula²⁵⁸ y, además, las distintas anchuras de banda indican que la distribución de estas partículas sobre el vidrio es muy variada. Si se observa más cuidadosamente la forma de estos espectros, se aprecia que no presentan una banda simétrica como en apartados anteriores. La asimetría de esta banda indica que las partículas de plata no son totalmente esféricas y predominan otras formas que se confirmarán mediante MET.

En la Tabla III.4.5. se recogen los datos de la anchura de banda a mitad de altura (FWHM), la longitud de onda predominante y el radio medio del plasmon superficial de resonancia producida por las nanopartículas de plata según la ecuación de Doyle.

Tabla III.4.5. Datos del radio medio R del plasmon superficial de resonancia producida por las nanopartículas de plata según la ecuación de Doyle.

Vidrios Pintados	FWHM (nm)	λ (nm)	R_{Doyle} (nm)
VTi	41	430	3,29
VZn	22	423	5,84
VSi	46	428	2,93
VAl	46	433	2,99
VNi	0	0	0
VSn	33	427	4,01
VMn	41	423	3,23

Con la ecuación de Doyle, se esperan tamaños de partícula mayores para VZn, VMn y VTi. Estos datos de verán confirmados mediante MEB en apartados posteriores.

En esta Fig. III.4.4. se observa la relación inversamente proporcional que existe entre FWHM y R_{Doyle} también para estos vidrios pintados con óxidos.

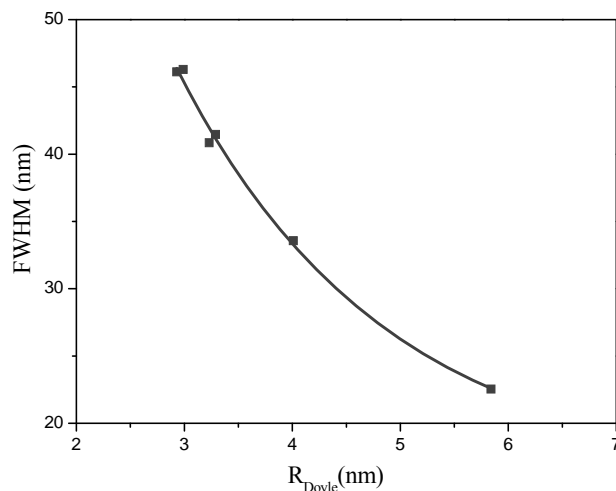


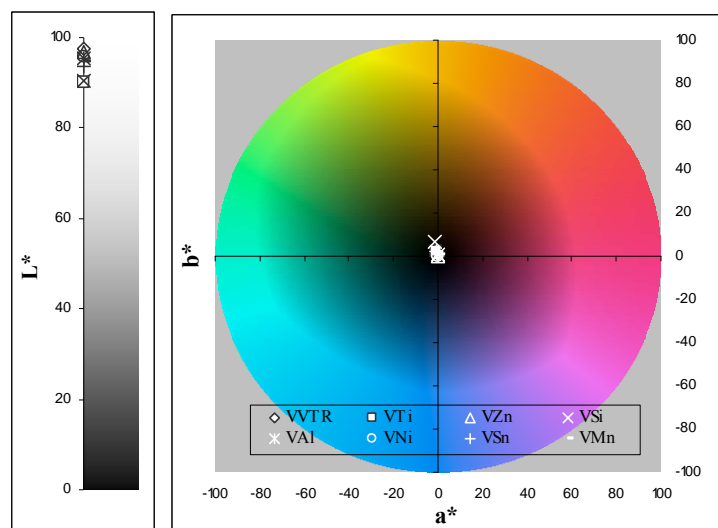
Fig. III.4.4. Representación de FWHM frente al radio de las partículas de plata calculado por la ecuación de Doyle.

III.4.2.2. Colorimetría

Como en apartados anteriores, se han calculado las coordenadas de color CIELab a partir de los espectros de absorción de los vidrios tratados. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla III.4.6. y en el diagrama de color a^*-b^* y L^* de la Fig. III.4.5., donde se muestra la ubicación orientativa del color de estos vidrios dentro del sistema CIELab. En esta misma Tabla III.4.6. se muestra que el color simulado es gris para todos los vidrios ya que el valor de b^* es muy bajo y está próximo al origen en todos los casos. En cambio, el color real presenta un color amarillo muy claro, especialmente para VSi y VTi, y en otros casos quedan óxidos adheridos a la superficie por el efecto de la temperatura dejando manchas difíciles de retirar.

Tabla III.4.6. Coordenadas colorimétricas CIELab obtenidas para los vidrios pintados con óxidos.

VIDRIOS	L*	a*	b*	Simulación Óptica	Color Experimental
VVTR	97.63 ± 0.02	-0.06 ± 0.04	0.25 ± 0.03		Transparente
VTi	90.04 ± 0.02	-0.84 ± 0.03	2.21 ± 0.06		
VZn	96.69 ± 0.01	-0.04 ± 0.01	0.07 ± 0.02		
VSi	90.29 ± 0.01	-1.77 ± 0.02	6.92 ± 0.10		
VAI	95.56 ± 0.03	-0.16 ± 0.01	0.50 ± 0.01		
VNi	95.84 ± 0.02	-0.04 ± 0.01	0.07 ± 0.02		
VSn	93.45 ± 0.01	-0.58 ± 0.03	1.96 ± 0.05		
VMn	90.24 ± 0.02	-0.60 ± 0.03	1.78 ± 0.07		

**Fig. III.4.5.** Simulación del color en el espacio CIELab obtenido para los vidrios pintados con óxidos comerciales.

En la Fig. III.4.5. se observa valores de L*,a* y b* muy próximos a VVTR, cerca del origen del espacio CIELab. Una ampliación de la zona donde se ubican todos los vidrios se presenta en la siguiente Fig. III.4.6.

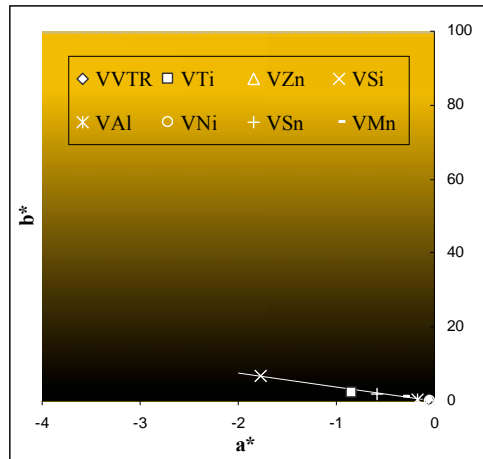


Fig. III.4.6. Ampliación de la zona del espacio de color CIELab donde se encuentran los vidrios pintados con los óxidos.

En esta Fig. III.4.6. se observa la clara tendencia de todos los vidrios coloreados hacia mayores valores de b^* y a^* como muestra la línea continua, dentro de la región verde-amarillo del espacio de color CIELab. La progresión de ambos valores, de mayor a^*-b^* a menor a^*-b^* , se sigue de la siguiente secuencia:

$$VSi > VTi > VSn > VMn > VAl > VZn \cong VNi \cong VVTR$$

En la siguiente Fig. III.4.7. se muestra, como en capítulos anteriores, la disminución de L^* con el color (a^* y b^*) donde dicha relación también se cumplen para estos vidrios. De manera excepcional, el VTi presenta una disminución más brusca de la luminosidad en comparación con los otros vidrios, probablemente debido a pequeñas manchas sobre su superficie.

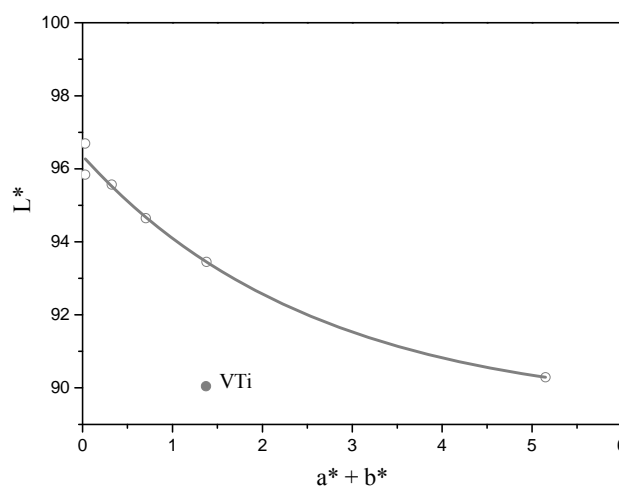


Fig. III.4.7. Representación gráfica de L^* frente a la suma de las coordenadas colorimétricas a^* y b^* de los vidrios pintados con los óxidos.

En la Fig. III.4.8. se ha representado los valores de las coordenadas colorimétricas a^* y b^* frente FWHM (a) y R_{Doyle} (b), así se puede estimar la influencia con el color en la región verde-amarillo del espacio CIELab la banda de absorción debida a las nanopartículas de plata y el radio de estas nanopartículas calculadas a partir de la ecuación de Doyle.

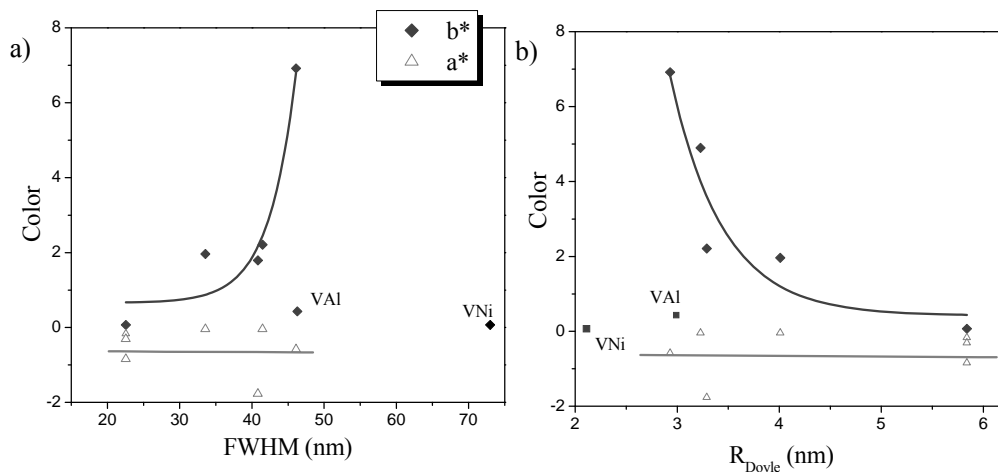


Fig. III.4.8. Representación gráfica de las coordenadas colorimétricas a^* y b^* versus del (a) ancho de banda a mitad de altura (FWHM) y (b) R_{Doyle} .

Como se ha observado hasta ahora, la anchura de banda suele tener una relación exponencial creciente con el parámetro colorimétrico b^* , y como muestra la Fig. III.4.8. (a), también es de manifiesto para los vidrios pintados con óxidos, a excepción del Al_2O_3 y NiO . En la Fig. III.4.8. (b), como cabía esperar por la relación inversamente proporcional entre FWHM y R_{Doyle} , existe una relación exponencial decreciente con b^* . En todos los casos, a^* permanece constante. Las partículas más pequeñas formadas de plata son las que aportan color al vidrio, mostrándose en el espectro de absorción con la anchura de banda en torno a 420 nm.

III.4.2.3. MET: Observación de las partículas de plata

Para realizar la observación de las partículas de plata se han elegido tres muestras en función de la coloración obtenida, es decir, la de más color (VSi), color intermedio (VTi) y coloración ausente (VNí). La Fig. III.4.9. muestra las micrografías MET de estos vidrios y las distribuciones de tamaño de partícula realizada mediante un analizador de formas.

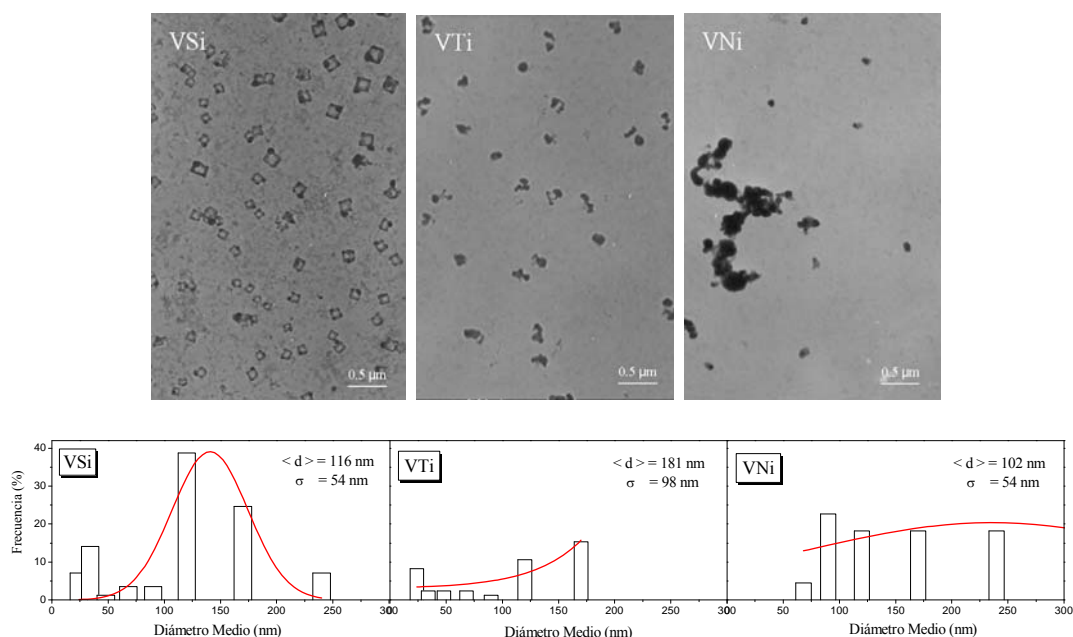


Fig. III.4.9. Micrografías MET de VSi, VTi y VN y las distribuciones de tamaño de partícula realizada mediante un analizador de formas.

La micrografía MET para el vidrio VSi muestra microcristales de plata aislados de forma cúbica y de tamaños del orden de los 110 nm, homogéneamente distribuidas, si bien existen también una pequeña proporción de nanopartículas de tamaño inferior a 30 nm. La forma del espectro de adsorción predecía la formación de partículas de plata no esféricas. Sin embargo, el VTi está constituido de partículas aisladas esféricas con un bajo índice de aglomeración de tamaños del orden de los 180 nm, así como algunas nanopartículas de tamaño inferior a los 30 nm. Finalmente, el VN, a pesar de no presentar banda de adsorción y un valor de b^* casi nulo, presenta partículas aisladas y grandes aglomerados localizados y no presenta partículas inferiores a los 50 nm. De acuerdo con este resultado, se puede decir que son las partículas inferiores a los 50 nm las responsables de la mayor parte o de la totalidad del color amarillo en estos vidrios. Resultado que se ha podido deducir en todos y cada uno de los Apartados anteriores.

Por otro lado y, en relación con la forma de las nanopartículas de Ag observadas, no se ha encontrado en la literatura nada sobre la formación de cristales de plata cúbicos en vidrios, pero existen trabajos²⁵⁹ que de manera intencionada han cambiado la forma de estas partículas mediante un método de solución de fase basado en la preparación a gran escala de nanoplacas truncadas triangulares²⁶⁰ para estudiar las propiedades bactericidas de las distintas formas que puede adoptar la plata en el interior del vidrio. También son conocidos los cristales cúbicos de cobre metálico que proporcionan coloraciones pardo-rojizas en vidrios denominados *rubí de cobre*²⁶¹, en los cuales se ha observado que la prolongación de los tratamientos térmicos da lugar a un crecimiento de estos cristales unido a una intensificación en la banda de adsorción.

Si se comparan, de nuevo, los valores de tamaño medio de nanopartícula obtenidos mediante la ecuación de Doyle (Tabla III.4.5.) y los determinados mediante la distribución de tamaños, en éstos últimos se han obtenido valores mayores, del mismo modo que ocurrió al calcularlos para el Apartado III.1. Como se indicó en este apartado, esta ecuación es válida para partículas menores de 10 nm y en las micrografías no son observables partículas de estos tamaños.

III.4.2.4. Perfiles de difusión-EDS

Se ha demostrado la presencia de partículas de plata en el interior del vidrio mediante MET y, en este apartado, se ha realizado el estudio de los perfiles de difusión del ion plata y de los iones alcalinos (Na^+ y K^+). En la Fig. III.4.10. se presentan los perfiles de difusión de los vidrios pintados con los óxidos.

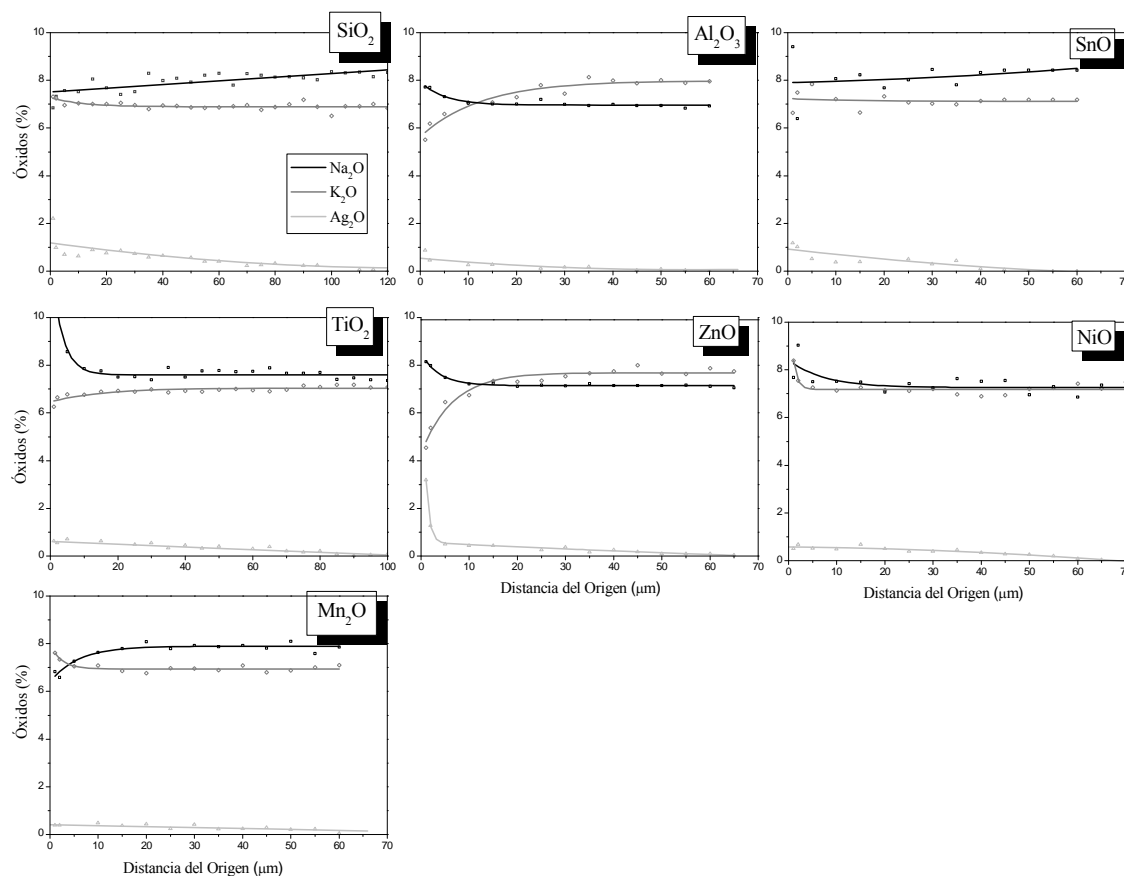


Fig. III.4.10. Perfiles de difusión de AgO_2 , Na_2O y K_2O mediante EDS para los vidrios pintados con los óxidos comerciales.

En esta Fig. III.4.10. se observa que la plata ha difundido en la mayoría de los casos a pesar de que la coloración es muy tenue o, en algunos casos, nula. Además, dependiendo del óxido utilizado existe un comportamiento distinto en cuanto a la difusión de los iones alcalinos. En todos los casos se puede observar que la superficie del vidrio tiene un exceso de iones plata, mayor o menor dependiendo del óxido, pero en VAl y VZn se observa además, una menor

concentración de iones sodio y un crecimiento de iones potasio que luego se estabiliza a medida que nos distanciamos del origen. El caso inverso ocurre para VTi, y por último, en igual medida de concentración para ambos iones alcalinos para VSi, VSn y VNi

La siguiente Fig. III.4.11. presenta únicamente los perfiles de difusión del ion plata para observar en detalle el recorrido de este ion desde el origen (la superficie) hasta el interior del vidrio.

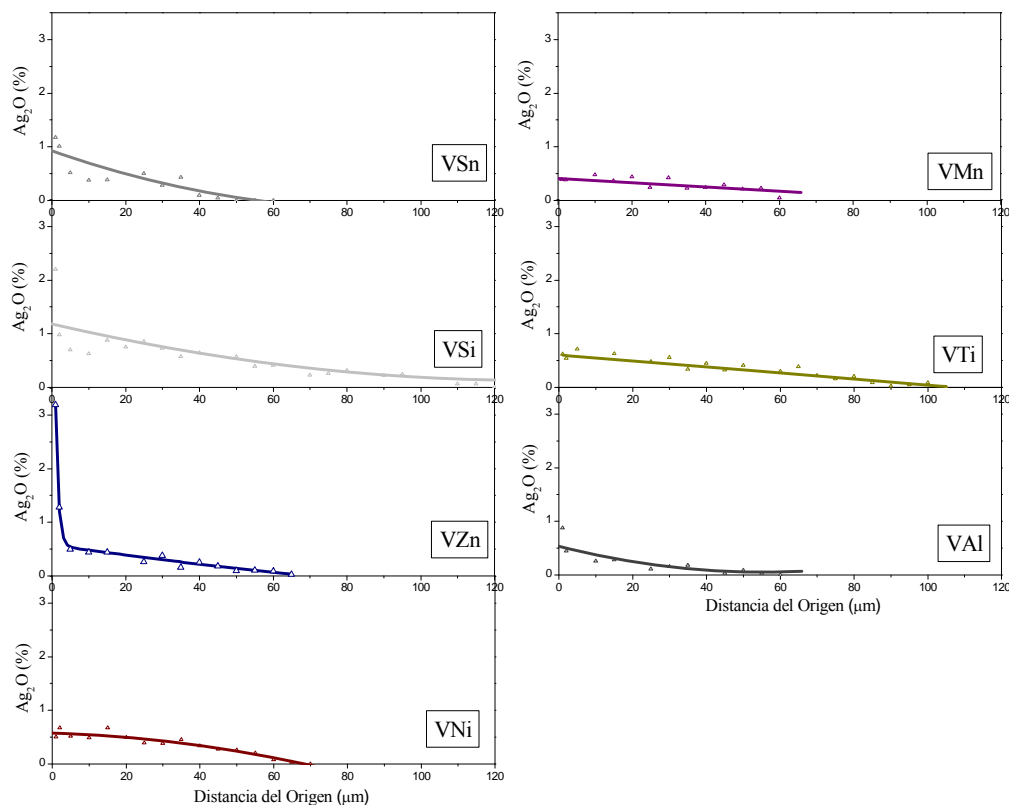


Fig. III.4.11. Perfiles de difusión de AgO_2 mediante EDS para los vidrios pintados con los óxidos comerciales.

Para las distintas muestras analizadas, la difusión (o distancia desde la superficie) se alcanza en el intervalo comprendido entre 0-120 μm para el vidrio VSi, entre 0-100 μm para el vidrio VTi, y entre 0-60 μm para los demás μm . Los valores de b^* para los vidrios VSi y VTi son los más altos y corresponden con la profundidad alcanzada por la plata. Para los restantes vidrios el valor de b^* es muy próximo a cero y, sin embargo, se alcanzan difusiones de hasta 60 micrómetros, existiendo además partículas de plata aisladas, como se ha observado en las micrografías MET de la Fig. III.4.9.

Explicación del color producido por los óxidos

Las arcillas debido a su porosidad son capaces de adsorber iones alcalinos procedentes del interior del vidrio, y provocar, como consecuencia, el desplazamiento de ciertas cantidades de plata iónica hacia el vidrio. Sin embargo, los óxidos debido a su escasa porosidad deben la

coloración que aportan a los vidrios a otro tipo de factores, entre ellos, existe la posibilidad de que se forme una fase vítrea entre el óxido existente en la superficie del vidrio y los propios iones alcalinos que salen.

Estos óxidos que están de manera mayoría en algunos casos (SiO_2 y Al_2O_3) y minoritaria en otros (SnO , ZnO , NiO) en las arcillas, son también óxidos constituyentes de la matriz vítrea. Se ha discutido ampliamente durante décadas sobre los criterios de formación del vidrio. No sólo se debe tener en cuenta factores extrínsecos, como la velocidad de enfriamiento o el brusco cambio de viscosidad que experimenta durante el enfriamiento para evitar la cristalización, otros factores que dependen de la propia naturaleza del vidrio han sido evaluados en este apartado. Factores del tipo geométrico-estructurales, como el grado de cohesión reticular o el índice de coordinación de los poliedros de coordinación, naturaleza de los enlaces químicos, energía de los enlaces, magnitudes termodinámicas, todas ellas recogidas en la Tabla III.4.3.

Para encontrar una explicación de por qué se obtiene color con estos elementos se han analizado los variados criterios sobre los óxidos formadores de vidrio expuestos por Zachariasen, Plumat, Dietzel entre otros (Tabla III.4.7.), y se han establecido relaciones con la coordenada colorimétrica b^* (Tabla III.4.6.).

Tabla III.4.7. Distintas consideraciones sobre los óxidos según Zacariasen, Winter, Plumat , Dietzel y Araujo.

ÓXIDOS	SiO_2	MnO_2	TiO_2	SnO_2	Al_2O_3	ZnO	NiO
CLASIFICACION SEGÚN ZACHARIASEN							
	Formador	Formador	Formador	Formador	Formador	Excluidos	Excluidos
CLASIFICACION SEGÚN PLUMAT							
r_a/r_c	2,29	5,38	2,69	2,59	2,09	2,03	
V_c/V_a	2	2	2	1,5	1,5	1	
CLASIFICACION SEGÚN DIETZEL							
Intensidad de campo	0,84	1,56	5,8	1,13	0,97		0,52

Clasificación según Plumat

Plumat²⁶² propuso una clasificación basada en la relación del radio y la valencia del anion (O^{2-}) y del cation. Mediante la representación de la Fig. III.4.12., Plumat creó familias entre los distintos óxidos, donde en la parte superior se encuentran los gases, le siguen los formadores de vidrio, entre los cuales se encuentra el SiO_2 , a continuación, los compuestos intermedios con coordinación variable, pero para la mayoría suele ser índice de cuatro, considerados el Al_2O_3 y el SnO_2 . Por debajo se encuentran los modificadores, aquellos compuestos con un índice superior y que generan separación de fases por encima de la curva de *liquidus*, como el ZnO y el NiO . Por último, los óxidos que no dan lugar a inmiscibilidad.

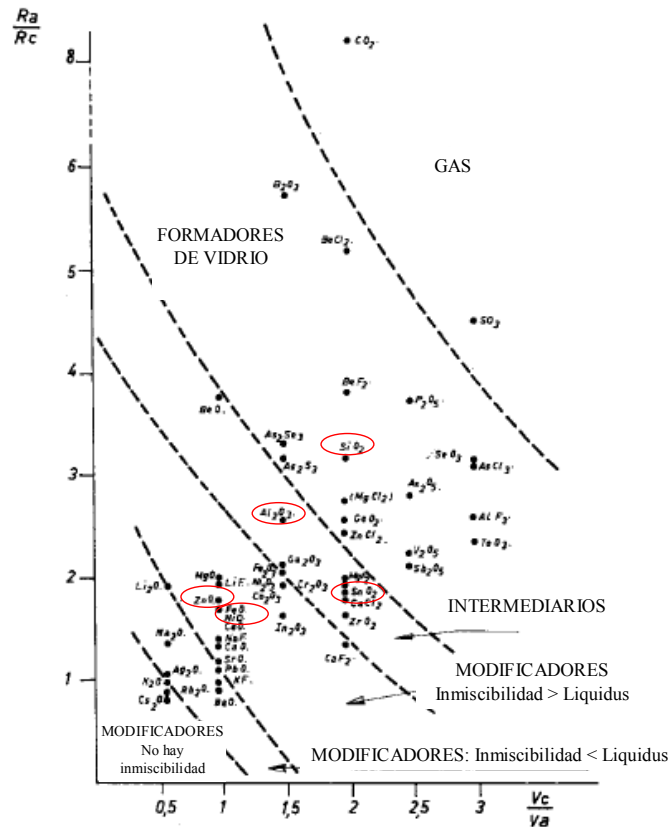


Fig. III.4.12. Clasificación según Plumat de algunos óxidos como formadores de vidrio, atendiendo a la relación del radio y la valencia del anión (O^{2-}) y del cation.

Partiendo de estas suposiciones en la Fig. III.4.13. (a) se ha relacionado la coordenada colorimétrica b^* con la relación entre el radio y la valencia del anión (O^{2-}) y en la Fig. III.4.13. (b) la relación entre los radios del anión y cation de los óxidos.

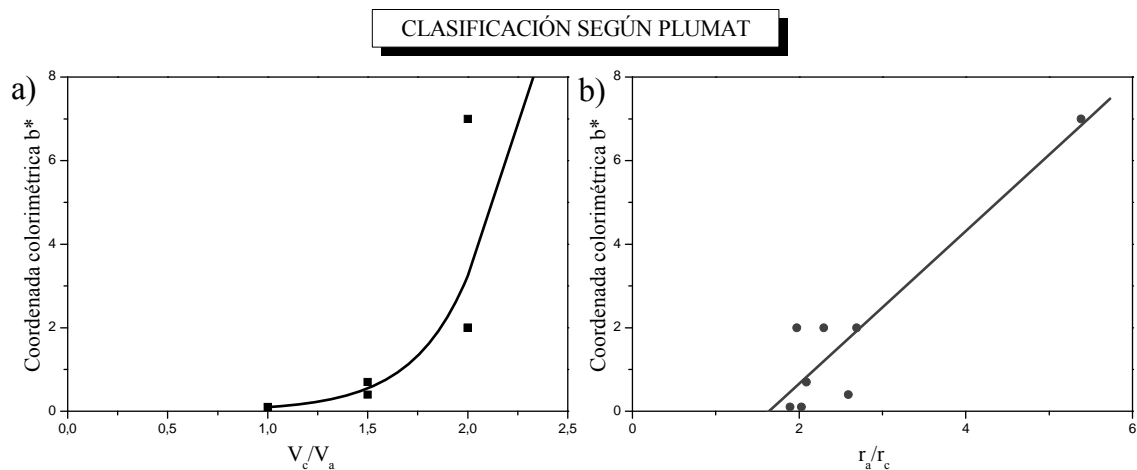


Fig. III.4.13. Representación de la coordenada colorimétrica b^* con la relación entre el radio (a) y la valencia (b) del anión (O^{2-}) y del cation de los óxidos.

Tanto en la Fig. III.4.13. (a) como la (b) se observa una correlación con la coordenada de color b^* que va en aumento con ambas relaciones. Por tanto, ya que para los óxidos, el anión

es siempre el oxígeno ($r(\text{O}^{2-}) = 1.4 \text{ \AA}$; $V(\text{O}^{2-}) = 2$), esta relación va unida a las características del catión, que cuanto más pequeño y más elevada sea su carga, más color amarillo se observará en los vidrios.

Clasificación según Zachariasen

Zachariasen²⁶³ estableció unas reglas que completan el modelo estructural sobre el retículo al azar. Para que un óxido, de fórmula general M_xO_y , forme vidrio debe cumplir las siguientes reglas:

- *Regla I.* El número de átomos de oxígeno que rodea al catión M sea pequeño.
- *Regla II.* Cada átomo de oxígeno no debe estar unido a más de dos átomos M.
- *Regla III.* Los poliedros de oxígeno sólo compartirán vértices entre sí, pero no aristas ni caras.
- *Regla IV.* Cada poliedro de oxígeno debe compartir, al menos, tres vértices con los demás poliedros.

De esta manera, el retículo vítreo cumple con las tres primeras reglas la formación del retículo asimétrico por la libre orientación de los poliedros y, la cuarta, permite que se desarrolle tridimensionalmente.

De acuerdo con las reglas de Zachariasen, se pueden considerar óxidos formadores de vidrio todos los óxidos utilizados (Tabla III.4.7.) a excepción de ZnO y NiO , que son excluidos por estas reglas debido a la relación 1:1 entre el catión y el anión, que daría lugar a una estructura rígida, regular y periódica característica de un sólido cristalino.

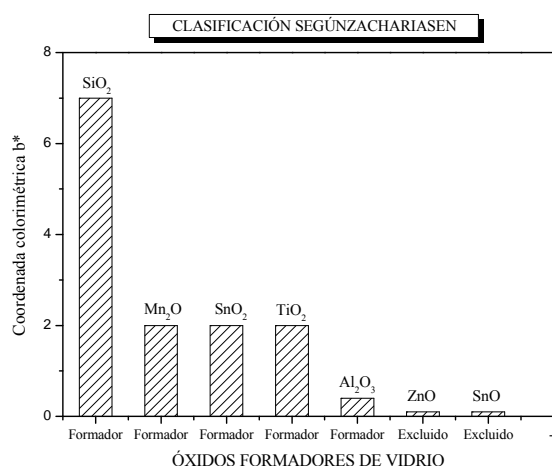


Fig. III.4.14. Diagrama de barras donde se ha relacionado la coordenada colorimétrica b^* con las reglas de Zachariasen para los óxidos formadores de vidrio.

A partir de este diagrama (Fig. III.4.14.) se observa que los óxidos formadores de vidrio considerados por Zachariasen son los que mayores valores de b^* se han obtenido, destacando el SiO_2 , que es el formador de vidrio más comúnmente empleado.

Clasificación según Dietzel

Dietzel^{264, 265} realiza su criterio teniendo en cuenta la naturaleza del enlace químico de los constituyentes del vidrio mediante el cálculo de la intensidad de campo de los cationes en relación a los aniones que constituyen el poliedro de coordinación. La siguiente expresión define la intensidad de campo, IC , para un catión de valencia Z_1 unido a un anión de valencia Z_2 :

$$IC = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a^2} \quad (\text{Ec. III.4.1.})$$

siendo e es la carga del electrón y a la distancia real entre el anión y el catión. Para la determinación de IC de estos óxidos, el anión es el oxígeno y esta fórmula se puede simplificar a Z/a^2 , término que es proporcional a IC . Además, como este término engloba la carga y el radio del catión, está relacionado con el poder polarizante del catión o con su capacidad deformadora de los aniones que forman el poliedro de coordinación. Por tanto, los óxidos mejor formadores de vidrio son los que presentan un alto valor de IC , mientras que los de bajo IC son modificadores.

En la Tabla III.4.7. se dan los valores de IC para estos óxidos, y en la siguiente Fig. III.4.15. se representa la coordenada colorimétrica b^* en función de IC .

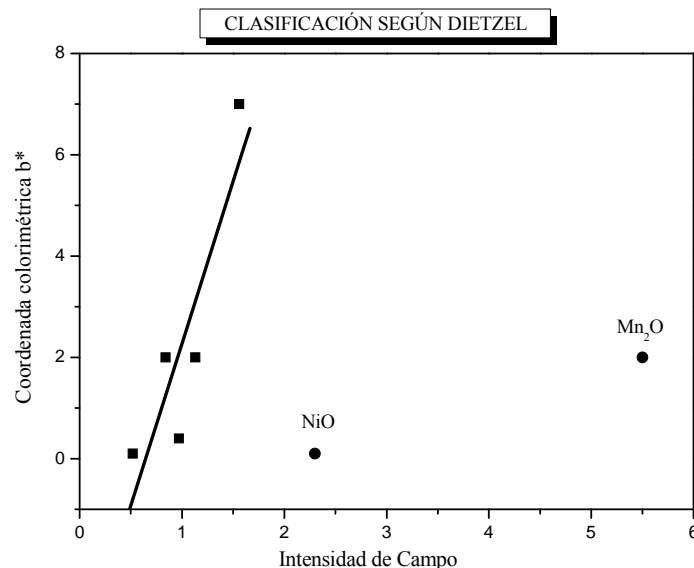


Fig. III.4.15. Representación de la coordenada colorimétrica b^* con la intensidad de campo calculada a partir del criterio de Dietzel.

La correlación con el color es claramente lineal con la intensidad de campo, IC , y con el efecto polarizante del catión en cuestión. Mayor color se obtiene con el de mayor IC , es decir, cuanto mejor formador de vidrio es el óxido utilizado, en nuestro caso el SiO_2 .

Por lo tanto, a modo de resumen, se puede decir que los óxidos que más fácilmente forman vidrio son aquellos que están constituidos por cationes pequeños con alta carga y con una intensidad de campo grande y, por lo tanto, son estos óxidos los que mayor color dan al vidrio.

Otros factores estructurales

Hasta ahora se han comentados algunos de los criterios para confirmar la aptitud de los óxidos para formar vidrio, pero se pueden tener en cuenta otros factores. A partir de los valores de la Tabla III.4.3. se han establecido correlaciones con la coordenada de color b^* y se ha representado la Fig. III.4.16.

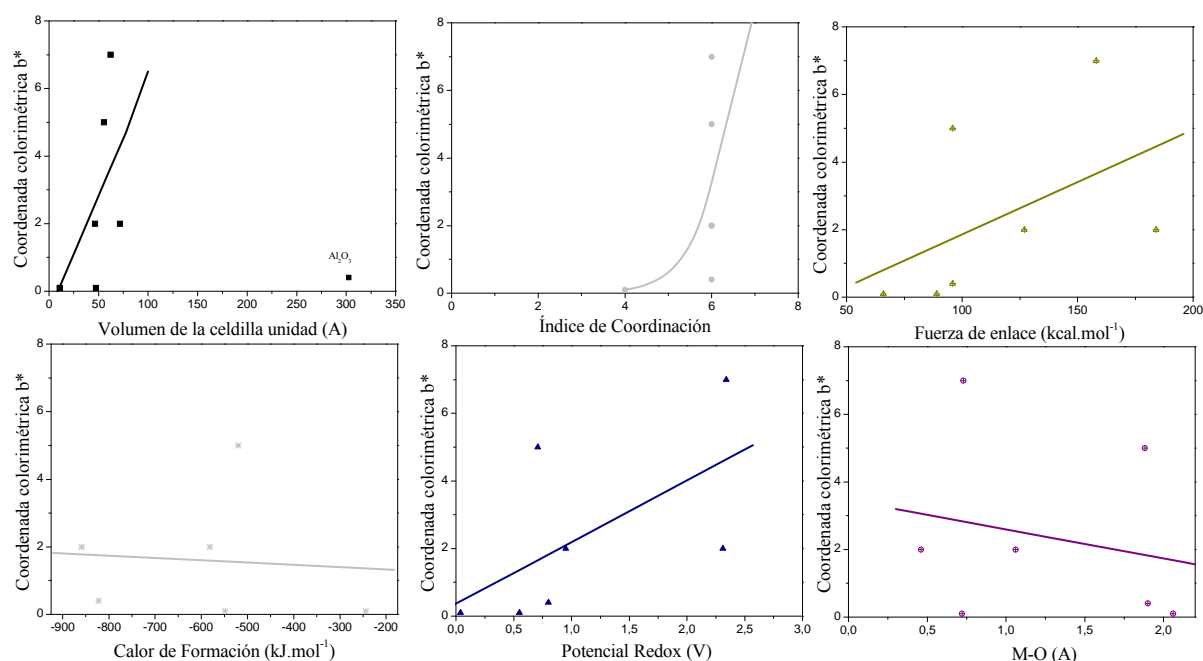


Fig. III.4.16. Representación de la coordenada colorimétrica b^* con el potencial de ionización.

En esta Fig. III.4.16. no se aprecia una clara correlación con el parámetro colorimétrico b^* , aunque evidencian cierta relación el volumen de la celdilla y el índice de coordinación, no se puede concluir nada concreto. Por tanto, de acuerdo con todos los resultados obtenidos en este apartado y en el anterior, la capacidad formadora de vidrio de estos óxidos es un factor a tener en cuenta en la coloración de los vidrios.

III.4.2.5. Espectroscopía Raman

En este apartado, como en capítulos anteriores, se ha realizado un estudio sobre los cambios estructurales que tienen lugar en el vidrio y son originados por la difusión de iones que salen y entran en la superficie así como por la formación de las nanopartículas de plata en el interior del vidrio. Como se ha indicado en capítulos anteriores, el color (coordenada

colorimétrica b^*) se relaciona con la unidades estructurales Q del vidrio, y por lo tanto, no se esperan grandes variaciones en estos vidrios comparado con el vidrio base VVTR.

En la Fig. III.4.17. y en la Tabla III.4.8. se muestran los espectros Raman, la deconvolución y la posición y área de las bandas de dicha deconvolución del vidrio incoloro (VVTR) y de los vidrios pintados con los óxidos, respectivamente.

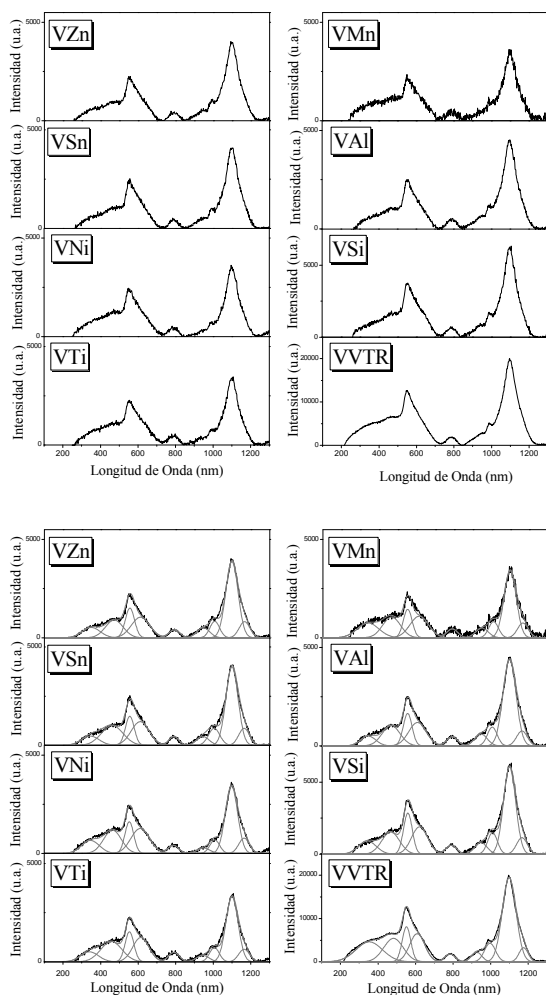


Fig. III.4.17. Espectros Raman y deconvoluciones de los vidrios pintados con óxidos.

Tabla III.4.8. Posición y área de las bandas obtenidas a partir del espectro de deconvolución de los vidrios pintados con los óxidos.

Asignación	VVTR	VSi	VAl	VTi	VZn	VSni	VNi	VMn
	POSICIÓN DE BANDA (cm^{-1})							
Q^4	1176	1164	1164	1165	1165	1163	1165	1165
Q^3	1099	1098	1098	1099	1098	1098	1097	1097
Q^2	997	1007	1006	1006	10067	1004	1008	1009
Q^1	925	945	946	944	945	944	948	947
Q^0	784	788	792	791	792	789	787	789
Q^{0i}	609	619	608	614	611	610	611	613

$Q^{1'}+Q^{2'}$	552	557	555	554	555	554	553	552
$Q^{3'}$	483	465	467	458	472	461	463	466
$Q^{4'}$	353	341	345	341	349	344	346	341
AREA DE BANDA (%)								
Q^4	8	11	9	9	12	12	13	12
Q^3	69	63	65	65	63	62	64	61
Q^2	12	12	11	11	11	13	10	12
Q^1	6	9	9	9	9	7	5	9
Q^0	5	6	6	6	6	6	7	7
$Q^{0'}$	25	31	34	31	33	33	33	30
$Q^{1'}+Q^{2'}$	17	25	24	21	24	20	20	19
$Q^{3'}$	27	28	30	34	27	34	30	28
$Q^{4'}$	31	16	12	14	16	13	17	24

Aparentemente, en la Fig. III.4.17. no se evidencian grandes cambios comparados con el vidrio VVTR. Sin embargo, en la Tabla III.4.8. se pueden observar desplazamientos en la posición de las bandas de los vidrios pintados con respecto a VVTR según la unidad Q y una variación en el porcentaje de estas áreas, generalmente con tendencia a aumentar. Estos cambios se perciben mejor en la siguiente Fig. III.4.18. donde se ha realizado un análisis de las unidades estructurales Q, siguiendo las predicciones de Colombari de la polimerización de la red vítrea.

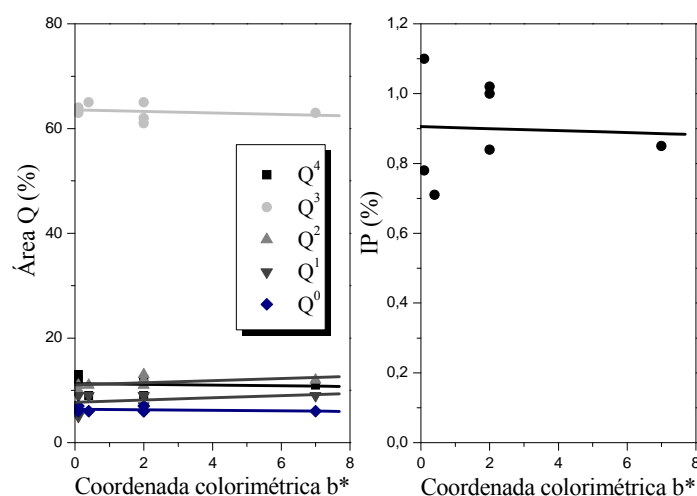


Fig. III.4.18. Representación de las áreas de deconvolución Q_4 , Q_3 , Q_2 , Q_1 y Q_0 , y el índice de polimerización (Q^3/Q) calculado de acuerdo con Colombari frente a la coordenada colorimétrica b^* .

Al igual que el vidrio VMNA, el vidrio VVTR está constituido mayormente de unidades Q^3 . Como se esperaba debido a los tan bajos valores de b^* , en la Fig. III.4.18. se observa una ligera disminución de las unidades Q^3 al aumentar el factor color (coordenada colorimétrica b^*), mientras que el resto de las unidades apenas varían. Al determinar el IP, según Colombari, se observa una gran dispersión de los datos y se corrobora lo que se observó mediante los perfiles de difusión, es decir que la plata se encuentra dentro de la estructura y existe depolimerización, pero como el color sólo lo aportan las partículas menores de 10 nm, no se observa coloración.

III.4.2.6. Conclusiones de la influencia de la presencia de óxidos en las arcillas en la coloración Amarillo de Plata

A pesar de que la coloración únicamente se percibe visualmente para VSi y VTi, todos mostraron la banda característica de formación de partículas de plata en el interior del vidrio. Además, tanto la asimetría de esta banda como la posición y la anchura predicen, según la ecuación de Doyle, presencia de partículas grandes y de formas no esférica, corroborándose posteriormente mediante MET. Por lo tanto, se intuye que las partículas responsables del color son las inferiores a los 50 nm, resultado que se ha podido deducir en todos y cada uno de los apartados anteriores.

A partir de los resultados obtenidos sobre la difusión de plata, también se ha observado que la plata ha difundido en todos los casos, llegando a difusiones de mayor profundidad para aquellos vidrios que se han obtenido mayores valores de b^* , VSi y VTi. Por otro lado, ya que no se aprecia color en los demás vidrios, estos resultados indican que aunque la plata ha difundido no ha llegado a formar partículas de plata o bien que las partículas que se han formado no son de tamaño nanométricos, o incluso la forma que adoptan estas partículas no son aptas para generar color según los propuestos de Mie.

La explicación de la aparición de color para estos óxidos ha sido basada en la posibilidad de que se forme una fase vítrea entre el óxido y los propios iones alcalinos que salen en la superficie del vidrio. Por tanto, los óxidos que más fácilmente forman vidrio son aquellos que están constituidos por cationes pequeños con alta carga y con una intensidad de campo grande y, por lo tanto, son estos óxidos los que mayor color dan al vidrio, es decir, SiO_2 y TiO_2 cumplen estos requisitos.

Finalmente, el estudio estructural mediante la espectroscopía Raman nos confirma que existe plata dentro de la red vítrea de los vidrios pintados con estos óxidos, y por lo tanto, como en casos anteriores, hay despolimerización de la red de manera muy ligera, ya que la densidad de partículas de plata es menor en estos vidrios.

III.5. Influencia en el tipo de vidrio en la coloración Amarillo de Plata

III.5. INFLUENCIA DEL TIPO DE VIDRIO EN EL COLOR AMARILLO DE PLATA

Hasta el momento, el vidrio utilizado en todos los capítulos anteriores ha sido el VMNA, un vidrio sodocálcio comercial con altos contenidos en óxidos alcalinos, especialmente en Na_2O , y carente de óxidos reductores. Estudios²⁶⁶ confirman la necesidad de agentes reductores en la composición química del vidrio que favorecen la reducción de los iones plata a plata metálica cuando se produce el intercambio iónico. Sin agentes reductores, los iones plata no serían reducidos y no se formaría color, sin embargo, esto no ha ocurrido con VMNA, por lo tanto, otro tipo de procesos redox pueden ocurrir durante el intercambio iónico para que los iones plata sean reducidos, como la posibilidad de que se den reacciones redox entre los oxígenos no puente y los iones plata. El objetivo de este capítulo ha sido comparar el color producido en cinco vidrios de composición química distinta y explicar la coloración en base a su composición, manteniendo constantes la composición de la barbotina y el tratamiento térmico.

III.5.1. FORMULACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS BARBOTINAS

La barbotina preparada para todos los vidrios presenta la misma composición: relación 1:3 AgNO_3 -arcilla. La arcilla empleada ha sido la caolinítica K1. Las cantidades necesarias para preparar la barbotinas han sido las siguientes: 16 % de AgNO_3 , 48 % de arcilla K1 y un 36 % de goma arábiga. La preparación de la barbotinas se ha indicado en la parte experimental.

La descripción de los vidrios empleados (CRS, VTR, PSO, MNA y CDM) como soporte se encuentra en el Apartado II.1.1. de la parte experimental y cuya composición química se muestra en la Tabla II.1.

El tratamiento térmico fue el mismo que en capítulos anteriores, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta 580 °C durante 2 horas y a 1 °C/min la rampa de enfriamiento.

En el capítulo experimental se comentó el estudio a realizar sobre la influencia del tipo de vidrio en el color Amarillo de Plata. Para este estudio se han empleado los vidrios recogidos en la Tabla III.5.1. siguiente en la que también se recogen los nombres de los vidrios pintados obtenidos.

Tabla III.5.1. Vidrios empleados y denominación de los vidrios pintados obtenidos.

Vidrios	Vidrios Pintados
PSO	580PSO
CDM	580CDM
VTR	580VTR
CRS	580CRS
MNA	580MNA

III.5.2. CARACTERIZACIÓN DEL COLOR AMARILLO DE PLATA EN DISTINTOS VIDRIOS

III.5.2.1. Espectroscopía UV-Vis

Las propiedades y el aspecto óptico de los vidrios con amarillo de plata son totalmente diferentes dependiendo del tipo de composición del vidrio utilizado como soporte.

La Fig. III.5.1. muestra los espectros de absorción óptica correspondientes a los vidrios de partida (CRS, VTR, PSO, MNA y CDM) y después de ser tratados a 580 °C durante 2 horas con la barbotina de Ag.

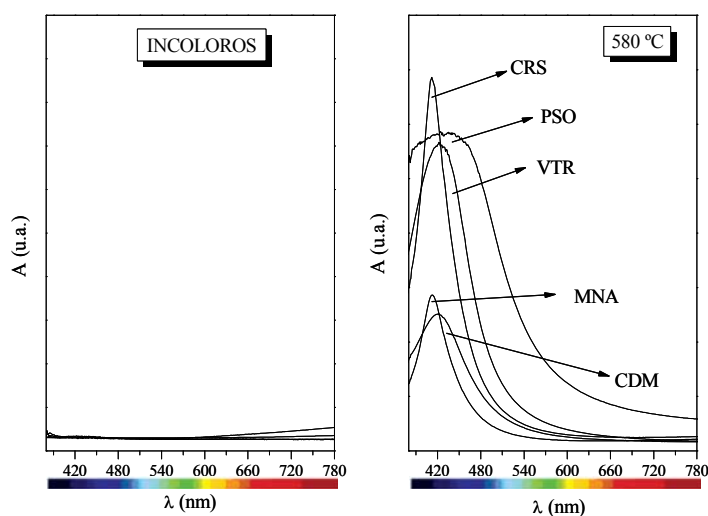


Fig. III.5.1. Espectros de absorbancia para los distintos vidrios de estudio tratados a 580 °C durante 2 horas.

En la Fig. III.5.1. se observa que los vidrios de partida, antes del tratamiento térmico, carecen de bandas dentro de la región visible, mostrando un espectro plano y de baja absorbancia, de ahí su aspecto incoloro y transparente. Sin embargo, los vidrios tratados a 580 °C con la barbotina de Ag, presentan la significativa banda debido a los SPR de plata que, debido a los diferentes valores de intensidad, anchura y posición encontrados para cada tipo de vidrio, se explica el por qué se obtiene distinta intensidad en las coloraciones amarillas para dichos vidrios. En este sentido, hay que tener en cuenta que al mismo tiempo que se produce el intercambio iónico y entran los iones plata hacia el interior del vidrio, tiene lugar la reducción a plata metálica y a su agregación y, por lo tanto, no es necesario hacer un tratamiento de revelado para favorecer la reducción, como se realiza en los tratamiento de inmersión en sales fundidas²⁶⁷. Cuando las partículas coloidales tienen un tamaño superior a 10 nm, el pico de absorción se desplaza hacia el rojo y se ensancha la banda de absorción a medida que aumenta el radio de las partículas^{268, 269}. Para observar este comportamiento se ha aplicado la ecuación de Doyle, teniendo en cuenta la anchura de banda a mitad de altura (FWHM) y la posición predominante. Los valores obtenidos se recogen en la Tabla III.5.2.

Tabla III.5.2. Datos del radio medio R del plasmon superficial de resonancia producida por las nanopartículas de plata según la ecuación de Doyle para todos los vidrios tratados a distinta temperatura.

Vidrios Pintados	FWHM (nm)	λ (nm)	R_{Doyle} (nm)
580PSO	170	417	0,75
580CDM	99	417	1,29
580VTR	101	420	1,29
580CRS	71	414	1,77
580MNA	61	414	2,08

De acuerdo con los resultados obtenidos por la ecuación de Doyle, para una misma posición de banda se disminuye el ancho de banda (580PSO-580CDM y 580CRS-580MNA) y se esperan partículas de plata muy pequeñas especialmente para 580PSO. 580VTR ensancha su banda y desplaza hacia longitudes de onda mayores, aumentando el tamaño de las partículas de plata como se indicó con anterioridad. Se estiman los mayores tamaños para 580MNA.

La siguiente Fig. III.5.2. muestra, como en anteriores capítulos, la relación inversamente proporcional de FWHM frente a R_{Doyle} , donde también se cumple para estos vidrios.

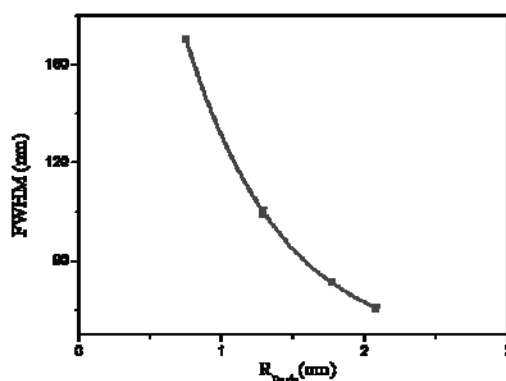












Fig. III.5.2. Representación gráfica de FWHM versus R_{Doyle} para los vidrios tratados a 580 °C durante 2 horas.

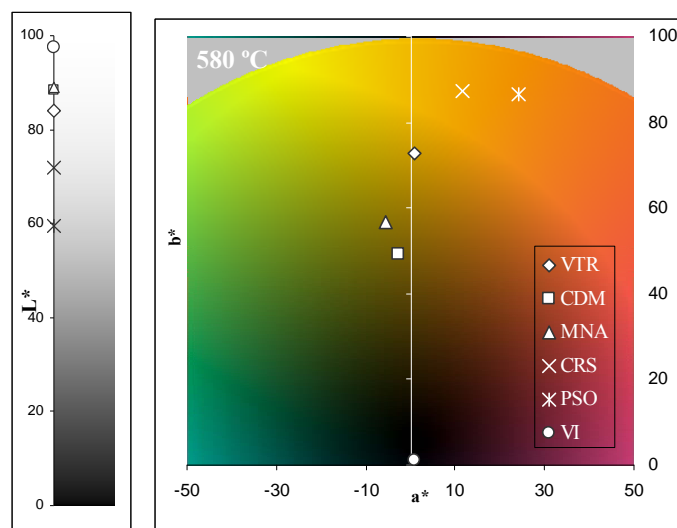
III.5.2.II. Colorimetría

En la Tabla III.5.3. se recogen las coordenadas de color CIELab que han sido calculadas a partir de los espectros de absorción, el color teórico y el color de los vidrios tratados (fotografías reales realizadas con flash y con iluminación de una fuente de luz externa).

Tabla III.5.3. Coordenadas colorimétricas CIELab para los vidrios tratados a 580 °C durante 2 horas.

	L^*	a^*	b^*	Simulación Óptica	Color Real
580VTR	83.9 ± 0.7	0.91 ± 0.7	72.7 ± 3.7		
580CDM	88.4 ± 3.2	-2.8 ± 0.8	52.1 ± 0.3		
580MNA	89.0 ± 1.2	-5.4 ± 1.0	56.7 ± 5.8		
580CRS	71.8 ± 2.4	11.7 ± 3.1	87.5 ± 1.3		
580PSO	59.5 ± 7.7	24.2 ± 7.4	86.4 ± 1.5		

En la Fig. III.5.3. se realiza una simulación del color de los vidrios tratados mediante una representación de L^* y de a^*b^* (en estos colores no se tiene en cuenta el valor de L^* , son orientativos).

**Fig. III.5.3.** Simulación del color en el espacio CIELab de los vidrios tratados a 580 °C durante 2 horas.

Como se puede observar tanto en la Tabla III.5.3. como en la Fig. III.5.3., los vidrios tratados 580MNA y 580CDM tienen una luminosidad (L^*) similar en torno a 89, y se encuentran en la región verde-amarillo del espacio CIELab. VTR, CRS y PSO tienden hacia el rojo-amarillo, pero con un valor de L^* más bajo, de ahí, que el color teórico (simulado) de la Tabla III.5.3. corresponda a marrones oscuros.

En la siguiente Fig. III.5.4. se observa que la luminosidad disminuye, como era de esperar con el aumento de color (a^*b^*) en el vidrio.

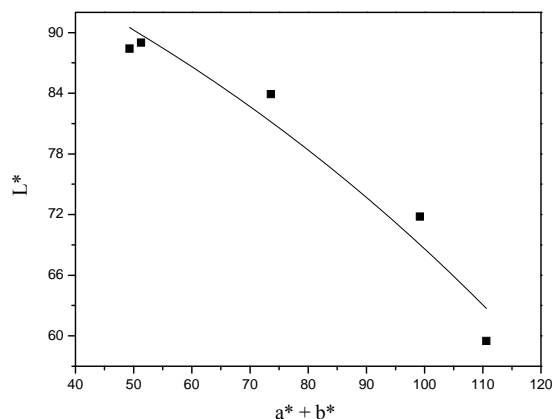


Fig. III.5.4. Representación de L^* frente a las coordenadas a^* y b^* .

En la Fig. III.5.5. se ha representado los valores de las coordenadas colorimétricas a^* y b^* frente FWHM (a) y R_{Doyle} (b) de los distintos vidrios, así se puede estimar la influencia con el color en la región verde-amarillo del espacio CIELab la banda de absorción debida a las nanopartículas de plata y el radio de estas nanopartículas calculadas a partir de la ecuación de Doyle.

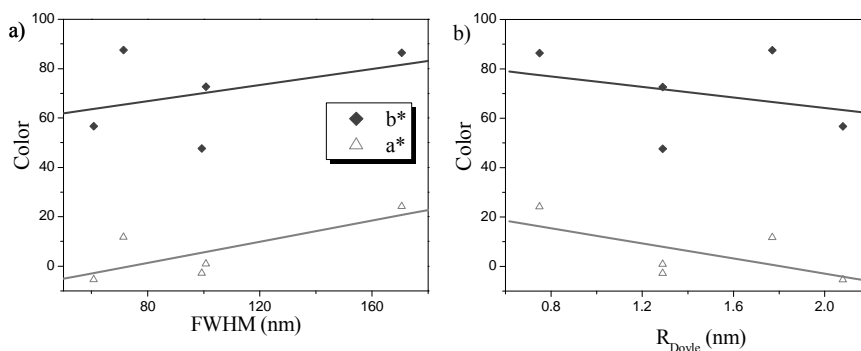


Fig. III.5.5. Representación gráfica de las coordenadas colorimétricas a^* y b^* versus del (a) ancho de banda a mitad de altura (FWHM) y (b) R_{Doyle} .

En esta Fig. III.5.5. se observa que todos los vidrios aumentan a^* y b^* con FWHW al mismo tiempo que va disminuyendo R_{Doyle} , esto significa que a medida que el color aumenta, también aumenta la cantidad de partículas de Ag pero va disminuyendo su tamaño.

III.5.2.IV. MET

Para el estudio y observación de los coloides y nanopartículas de plata se realizaron micrografías de los vidrios tratados, y determinar así la influencia del tipo de vidrio en el proceso de formación de los mismos.

En la Fig. III.5.6. se muestran las micrografías Microscopía Electrónica de Transmisión realizadas a 10x aumentos (izquierda) donde se observa una vista general, y a 50x aumentos (derecha) para la observación de la forma y aglomeración de los coloides de plata. Debajo de las micrografías se representa, el color teórico representado en la Tabla III.5.3., y al lado se encuentran las distribuciones del tamaño de partículas realizado mediante un analizador de formas.

En las micrografías se observa que 580CDM presenta partículas pequeñas, menores de 20 nm, muy dispersas y con poca aglomeración. 580CRS y 580MNA son las que más tendencia tienen a aglomerarse, sin embargo, a mayores aumentos se observan partículas menores de 20 nm, en mayor cantidad para 580MNA. 580VTR presenta gran cantidad de monocoloides de hasta 10 nm. PSO es el que menor tamaño de partículas presenta con gran dispersión y poca tendencia a agruparse, mostrando un color amarillo-rojo intenso.

En el estudio realizado a más aumentos, se observa que además están constituidas por nanopartículas de plata aisladas de menor tamaño, en torno a 15 nm (580CDM y 580VTR) y 120 nm (580CRS). Es posible que las partículas más grandes se formen a partir de las más pequeñas debido a que las grandes son energéticamente más favorables que las pequeñas. Este fenómeno fue explicado por Ostwald²⁷⁰, tal y como se muestra en la Fig. III.5.7.

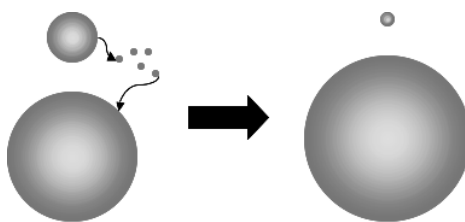


Fig. III.5.7. Esquema del proceso de Ostwald.

Las distribuciones de partículas indican diversidad de tamaños para cada vidrio. Para 580CDM comprenden de 14 a 340 nm, para 580CRS comprenden de 17 a 680 nm, para 580VTR comprenden de 9 a 680 nm, para 580MNA comprenden de 9 a 480 nm, y para PSO comprenden de 10 a 190 nm. Los diámetros de partículas máximos se obtienen para 580CRS seguido de 580MNA, ya que son los que tienden a formar aglomerados.

A partir de la ecuación de Doyle, se dedujo que con el color, el tamaño de las partículas de Ag decrecía y aumentaba la cantidad de ellas, mediante MET se observa que los vidrios con mayor color (a^* y b^*) se cumple esta teoría.

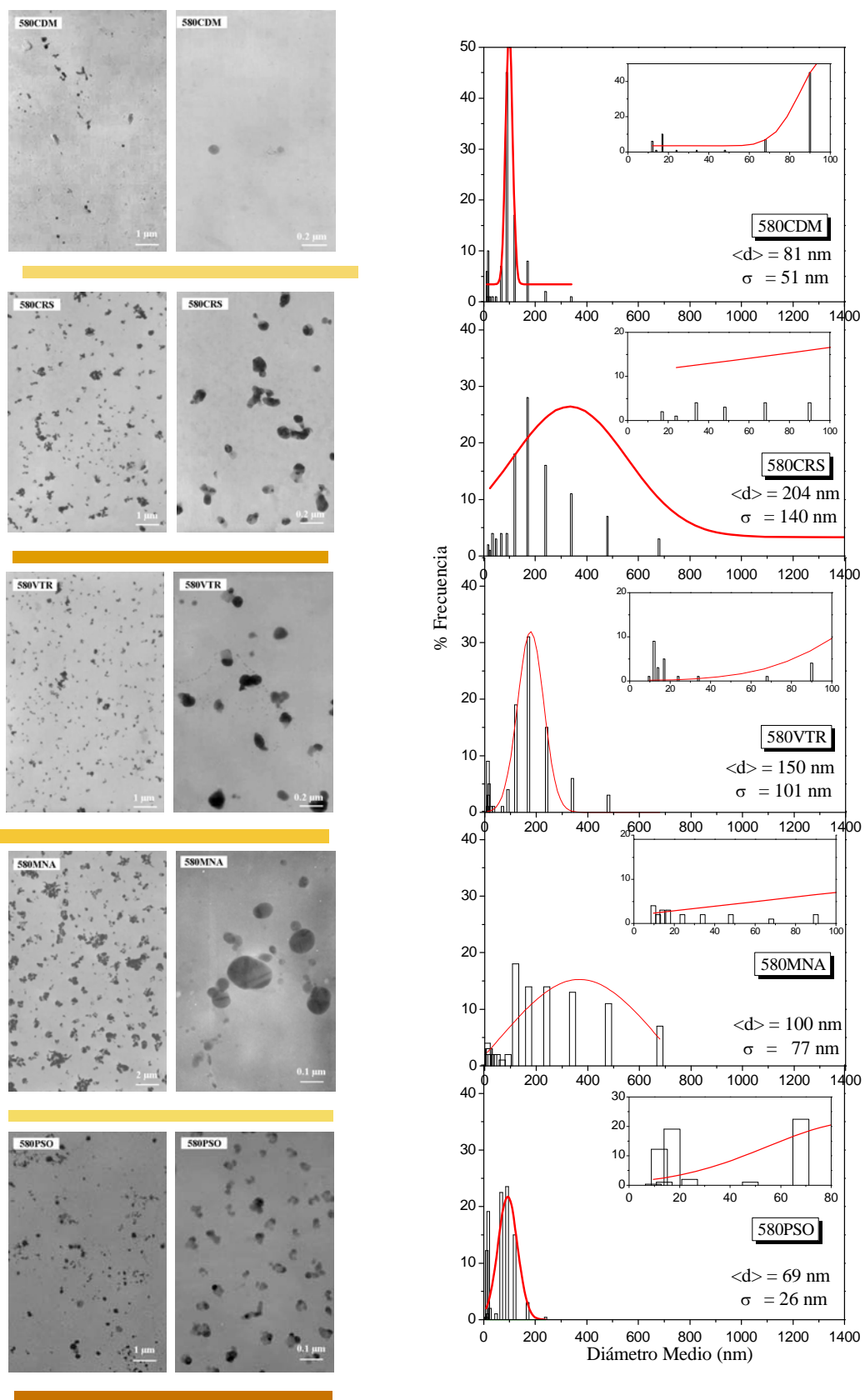


Fig. III.5.6. Distribuciones de tamaños de partículas y x micrografías TEM para los vidrios tratados a 580 °C durante 2 horas.

III.5.2.V. Perfiles de difusión (analizados mediante EDS)

El gradiente de concentración de los iones plata y alcalinos que se produce sobre la superficie del vidrio durante los procesos de difusión se representa en la Fig. III.5.8.

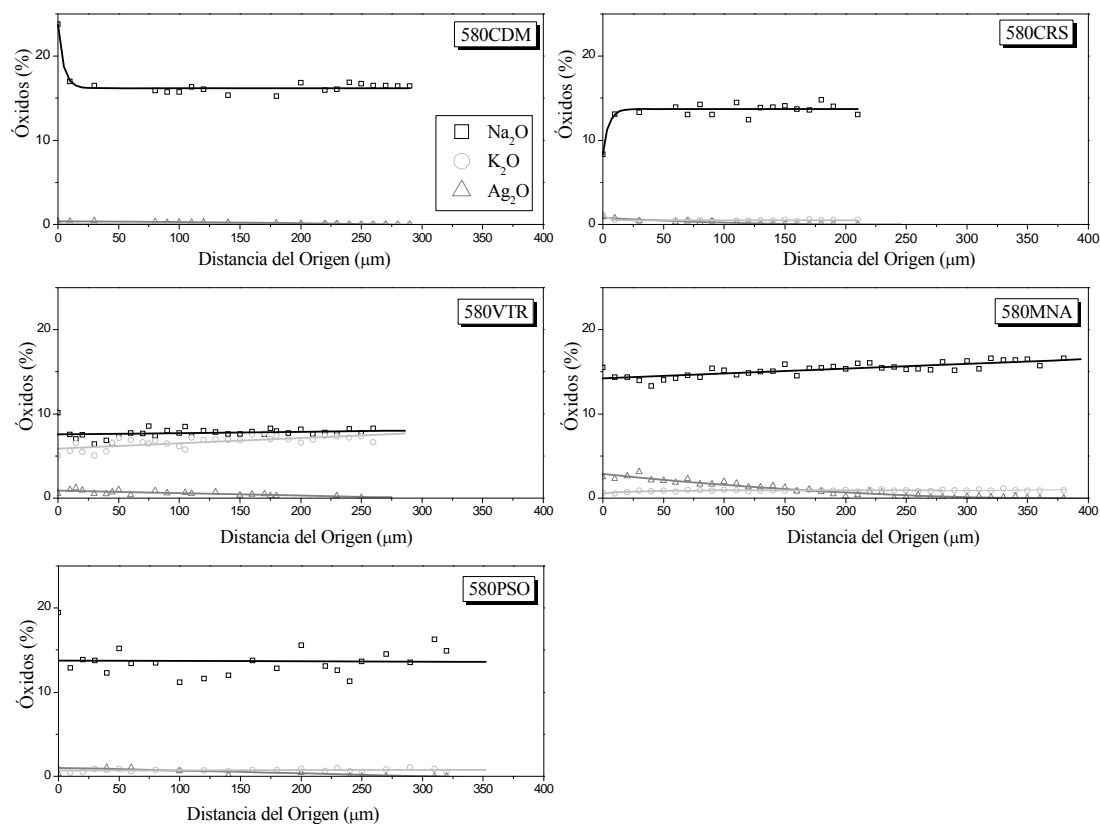


Fig. III.5.8. Perfiles de difusión de Na_2O , K_2O y Ag_2O para los distintos vidrios de estudio tratados a 580 °C durante 2 horas.

En estos perfiles de difusión se puede observar que el óxido alcalino con el que se ha producido el intercambio iónico ha sido preferentemente con el Na_2O , ya que es la concentración mayor en su composición química. 580VTR, al tener misma concentración de ambos, parece que intercambia ambos iones.

La Fig. III.5.9. recoge únicamente la difusión de plata para cada uno de los vidrios, y en la Tabla III.5.4. se han calculados el área de difusión, el intervalo y la coordenada de color b^* .

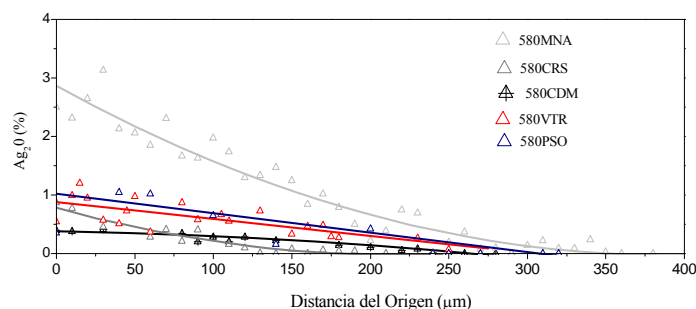


Fig. III.5.9. Perfiles de difusión de los iones plata para los distintos vidrios de estudio tratados a 580 °C durante 2 horas.

En la superficie se encuentra localizada la plata para todos los vidrios, y de mayor a menor concentración, siguen la siguiente secuencia:

$$580\text{MNA} > 580\text{PSO} > 580\text{VTR} > 580\text{CRS} > 580\text{CDM}$$

Y a medida que van recorriendo el interior del vidrio va disminuyendo hasta hacerse cero, llegando incluso a 400 μm .

Tabla III.5.4. Intervalo de difusión de plata y área a distinta temperatura y valor de b^* para cada vidrio.

VIDRIOS	Intervalo	Área (%)	b^*
580CDM	0-340	151	47,6
580CRS	0-250	115	87,5
580MNA	0-320	151	56,7
580VTR	0-340	150	72,7
580PSO	0-410	185	86,4

Parece ser que el área se puede considerar como el contenido total de plata. Esto se confirma para 580PSO cuya área es la mayor y proporciona coloraciones intensas, sin embargo, no ocurre así para 580CRS, de menor área pero igual elevado b^* . Esto lleva a pensar que mientras se produce el gradiente de concentración de iones plata, los más cercanos a la superficie comienzan a reducirse y a aglomerarse, produciendo a su vez otro gradiente pero de plata metálica. Cuanto más ancho sea esta capa de partículas coloidales, mayor color se observa. Sin embargo, con esta técnica no se puede determinar en qué estado se encuentra la plata para confirmar estos procesos. En cambio, existen estudios²⁷¹ que corroboran que las partículas más grandes ($> 10\text{ nm}$) son las más superficiales (a $3\text{ }\mu\text{m}$) y que la densidad va disminuyendo en profundidad, así como el tamaño de partícula.

Explicación de la coloración según la composición del vidrio

La composición del vidrio puede ser un factor que intervenga en el proceso de coloración del vidrio final. La estructura de estos vidrios está compuesta principalmente por

tetraedros de silicio unidos por oxígenos puente (*bridging oxygen* = BO). Las adiciones de iones alcalinos (modificadores o fundentes) debilitan la estructura vítrea, generando un mayor número de oxígenos no puente (*non-bridging oxygen* = NBO). Los óxidos alcalinotérreos (estabilizantes) compensan el deterioro de la red provocado por los iones alcalinos y estabilizan la red mediante la unión de NBO.

En la Edad Media las materias primas eran portadores de grandes impurezas. Las que más problemas ha causado, incluso actualmente, es el hierro que suele ir unido en trazas a la sílice de forma inevitable. La forma en la que se encuentra el hierro en la estructura del vidrio suele ser como iones Fe^{2+} (color azul) o Fe^{3+} (color amarillo). Generalmente coexisten en proporción variable y bajo un equilibrio redox difícil de desplazar. El color final del vidrio dependerá de la relación que se encuentre en ambos. Se utilizan, por este motivo, decolorantes químicos cuyo objetivo es aclarar de forma parcial el color del vidrio desplazando todo el equilibrio redox a la formación de iones férricos, ya que es una coloración menos intensa que la que producen los iones ferrosos. Así, la composición química de un vidrio suele contener agentes oxidantes para tal fin. Los más empleados son los óxidos de arsénico (III) y de antimonio (III) acompañados por nitratos, que son oxidados a su estado de oxidación +5 y son las especies que actúan como decolorantes. En la composición química de estos vidrios tres de ellos contienen estos óxidos cuya proporción en hierro es la más baja: VTR (0.86 % Sb_2O_3 ; 0.02 % Fe_2O_3), CDM (0.21 % As_2O_3 ; 0.01 % Fe_2O_3) y PSO (0.19 % Sb_2O_3 ; 0.03 % Fe_2O_3).

Cuando se produce el intercambio iónico y se incorpora el ion plata a la estructura vítrea puede causar modificaciones principalmente en el contenido de álcalis, y puede cambiar los estados redox de otros compuestos para reducirse a plata metálica. Para determinar qué sucede durante el tratamiento térmico, en la Fig. III.5.10. se ha relacionado los porcentajes obtenidos mediante FRX de los óxidos alcalinos, alcalinotérreos y las relaciones óxidos y óxidos alcalinotérreos/sílice (a) y de compuestos de hierro y reductores (Sb_2O_3 y As_2O_3) en función de la coordenada colorimétrica b^* .

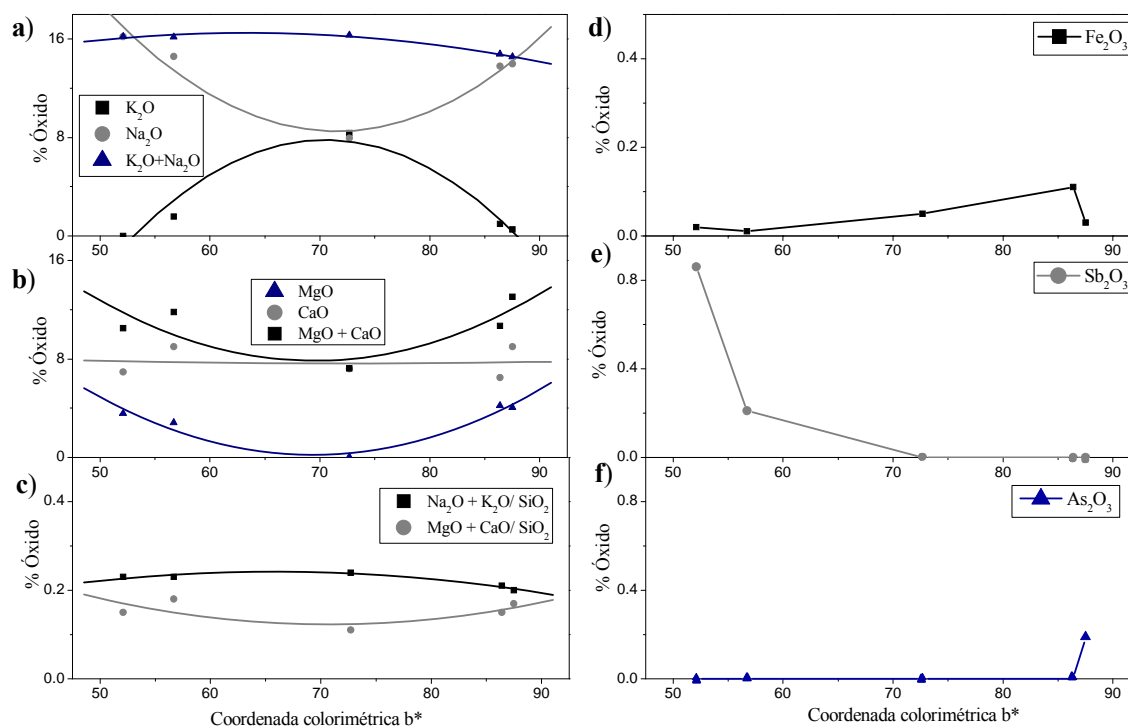


Fig. III.5.10. Representación del porcentaje de (a) óxidos alcalinos. (b) óxidos alcalinotérreos y (c) la relación óxidos alcalinos/sílice y óxidos alcalinotérreos/sílice, porcentaje en (d) Fe_2O_3 , (e) Sb_2O_3 y (f) As_2O_3 en función de la coordenada colorimétrica b^* .

La Fig. III.5.10. muestra que el contenido de alcalinos, alcalinotérreos, sílice, hierro y reductores está correlacionado en su conjunto con el color. Existe un valor límite de b^* ($b^* \sim 70$) en el que a medida que se introduce iones plata en la estructura vítrea por intercambio iónico, disminuye progresivamente la cantidad de Sb_2O_3 (e) y aumenta ligeramente el contenido en Fe_2O_3 (d) en los vidrios, a su vez, los contenidos en Na_2O y MgO (a y b) disminuyen al mismo tiempo que K_2O aumenta hasta alcanzar un 8 %. La cantidad de CaO es constante para todo el intervalo de b^* . Sin embargo, a partir de $b^* > 70$ la cantidad de Sb_2O_3 se hace cero y el contenido de Fe_2O_3 es máximo. El comportamiento de los alcalinos y alcalinotérreos se invierte.

La presencia de óxidos de arsénico y antimonio^{266, 272} en los vidrios intercambiados con plata mediante inmersión en un baño de sales, da una coloración roja que indica la reducción de los iones plata y su agregación a aglomerados coloidales. Esto se atribuye a las propiedades redox que corresponden a las especies de bajo estado de oxidación del par redox.

En la Fig. III.5.10. (f) se muestra que aumenta b^* al disminuir la cantidad de óxido de arsénico, además el poder reductor del antimonio es mayor que el arsénico y, sin embargo, se obtienen coloraciones más oscuras con éste último. En este caso, hay que tener en cuenta otros factores. La disminución de Na_2O y K_2O (a) implica que una menor cantidad de iones sodio dejen sus huecos libres en la estructura y que puedan ser sustituidos por menos iones plata. La presencia de reductores fuertes debe producir la rápida reducción de la plata y formación de

grandes aglomerados muy superficiales debido a la disminución de la difusión de los iones sodio.

En la Fig. III.5.11. se muestran los potenciales redox de los óxidos reductores que se encuentran los vidrios.

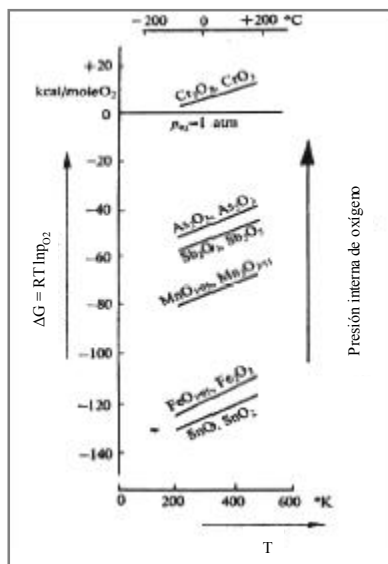


Fig. III.5.11. Escala de potenciales redox de acuerdo con Tess²⁷³.

En esta escala se observa que el carácter reductor de los iones Fe^{2+} es mayor que el Sb^{3+} y el As^{3+} . Existen trabajos^{274, 275} en los que se ha estudiado la influencia en la reducción de plata en presencia de cantidades muy bajas de hierro (0.8 %). La presencia de hierro en forma de ion ferroso, favorece la reducción de la plata iónica según la siguiente reacción:



Dubiel *et al.*²⁷⁴ demuestran que, en vidrios con distintas concentraciones en hierro, donde se produce el intercambio iónico Na^+/Ag^+ , tiene lugar a la reacción (III.5.1.) para formar plata metálica y se intensifica el color.

Cuando el valor de $b^* > 70$, no existen reductores pero los contenidos de sodio aumentan, produciendo una mayor difusión que da lugar a que el ion plata acceda a capas más profundas del vidrio y pueda formar los aglomerados a más profundidad. Cuanto mayor número de iones alcalinos existe un mayor número de NBO en la red vítrea, en la que se producen reacciones redox con la plata iónica para reducirla. Si además, existe concentración de Fe^{2+} , la reducción es más intensa y da otro tipo de agregación coloidal que produce coloraciones más oscuras. Tal es el caso de 580CRS y 580MNA, cuyos contenidos en Fe_2O_3 son mayores y dan lugar a un mayor número de aglomerados, como se ha observado en las micrografías MET. Sin

embargo, VTR y PSO, dan lugar a más coloides y más pequeños, produciendo coloraciones más rojas.

En este apartado se concluye que las coloraciones más oscuras se obtienen para vidrios con altos contenido en Na_2O (15%) y MgO (8 %) y bajos o nulos de K_2O , sin presencia de óxidos reductores y grandes contenidos en impurezas de hierro. Los vidrios medievales se caracterizaban por contener altos niveles en álcalis y bajos en CaO y además los contenidos en hierro de estos vidrios eran considerablemente altos, este es uno de los motivos por los que se empleaba la arcilla, principalmente rebajar la oscuridad del color.

III.4.2.III. RMN

Como se ha comentado en el anterior Apartado, el intercambio de iones alcalinos por Ag, con el consiguiente proceso de difusión a través de la red vítrea, da lugar a una modificación de ésta que afecta a la estructura final del vidrio coloreado respecto al de partida. Para cuantificar las unidades estructurales Q que caracterizan estos vidrios y poder también realizar una comparación con los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman, se han realizado los espectros RMN de cada vidrio. En la Fig. III.5.12. se presentan los resultados obtenidos.

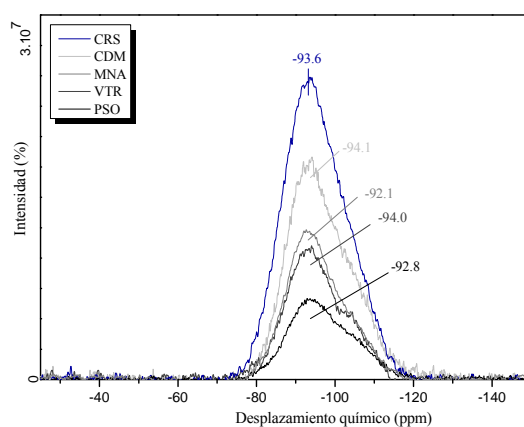


Fig. III.5.12. Espectros de RMN de los vidrios incoloros.

Los cinco vidrios presentan una ancha banda a un desplazamiento químico de 93 ppm y con distinta intensidad. Mediante la deconvolución de esta banda en otras tres gaussianas se determinaron y cuantificaron las unidades estructurales Q. La Fig. III.5.13. y la Tabla III.5.5. muestra estas deconvoluciones y las asignaciones de cada banda.

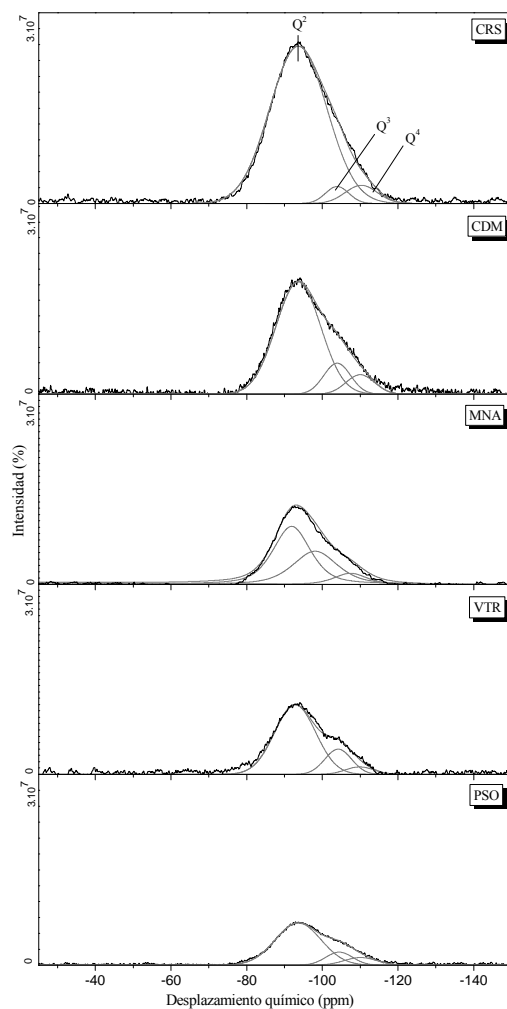


Fig. III.5.13. Deconvolución del espectro de RMN de los vidrios incoloros.

Tabla III.5.5. Área y desplazamiento químico de las bandas de RMN, asignadas a las unidades estructurales de los vidrios incoloros

VIDRIOS	Q ⁴		Q ³		Q ²	
	Área (%)	δ_{RMN} (ppm)	Área (%)	δ_{RMN} (ppm)	Área (%)	δ_{RMN} (ppm)
CRS	6	-110	4	-104	90	-94
CDM	9	-110	13	-104	78	-94
MNA	7	-110	30	-104	62	-94
VTR	11	-110	9	-101	81	-92
PSO	10	-110	14	-104	76	-93

Estos vidrios han sido descompuestos en tres componentes que aparecen en torno a -110, -104 y -93 ppm y que corresponden con las unidades estructurales Q², Q³ y Q⁴, respectivamente. Como puede verse, cada vidrio tiene distinta proporción de unidades Q en

función de la composición química del mismo. En la Fig. III.5.14. se representan estas proporciones para cada vidrio.

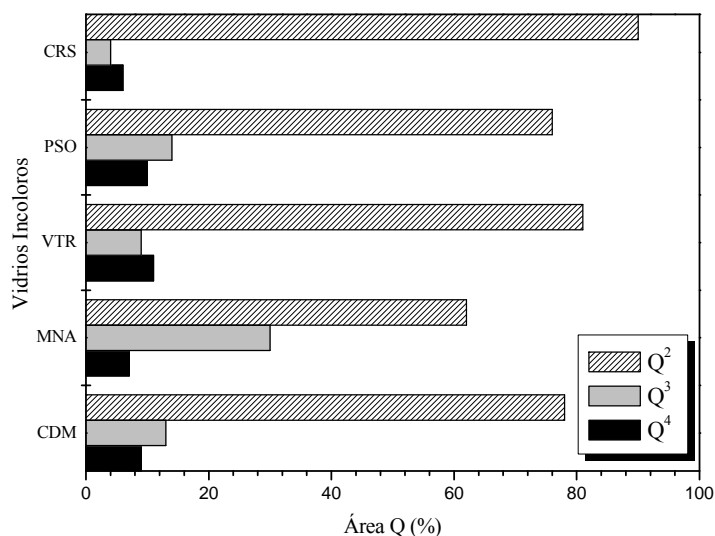


Fig. III.5.14. Representación de los vidrios incoloros frente al porcentaje de las áreas Q.

En esta Fig. III.5.14. se observa una gran proporción de unidades Q^2 para la mayoría de los vidrios en comparación con las Q^3 y Q^4 .

III.5.2.IV. Espectroscopía Raman

En el Apartado III.1 se ha observado, que la incorporación de plata produce ligeros cambios estructurales en el vidrio MNA. Se ha realizado un estudio mediante espectroscopía Raman para observar estas diferencias en los demás vidrios.

La Fig. III.5.15. muestra los espectros Raman tanto de los vidrios incoloros (a) como de los coloreados (b) con Ag (tratados a 580 °C durante 2 horas). Por otro lado, la Fig. III.5.16. muestra el análisis realizado mediante deconvolución de las bandas que aparecen en dichos espectros. Se ha asumido que las bandas tienen forma Gausiana.

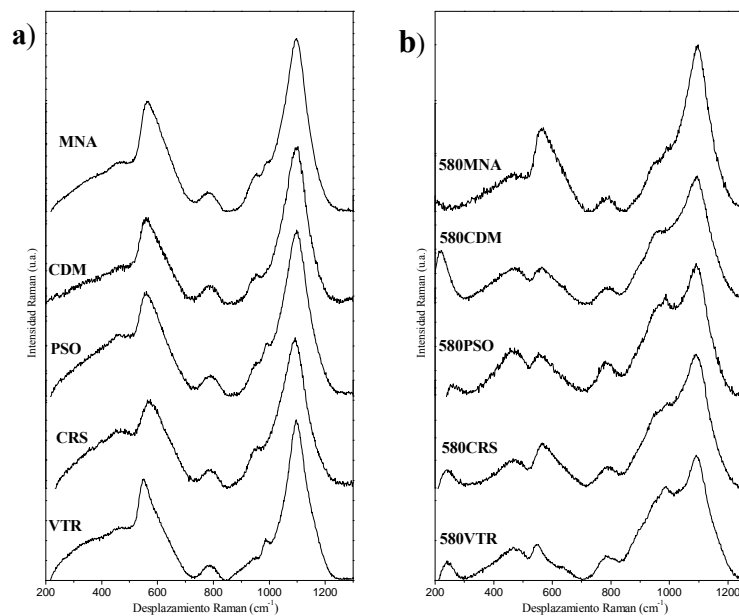


Fig. III.5.15. Espectros Raman de los (a) vidrios incoloros y (b) de los tratados a 580 °C durante 2 horas.

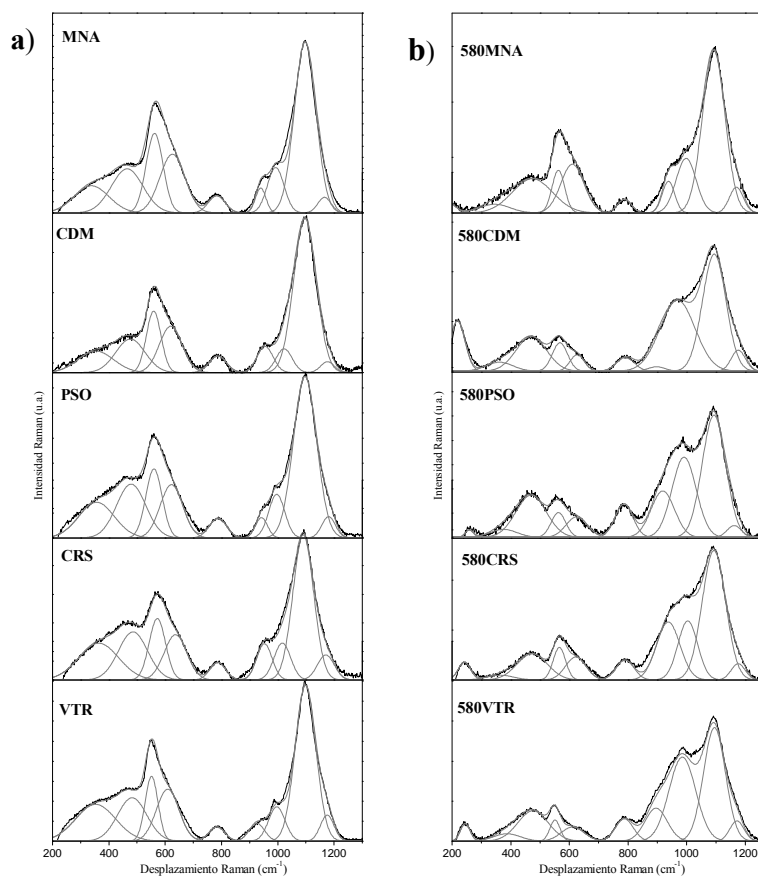


Fig. III.5.16. Deconvolución de espectros Raman de (a) los vidrios incoloros y (b) de los tratados a 580 °C durante 2 horas.

Si se comparan los espectros Raman obtenidos de los vidrios incoloros (Fig. III.5.16 (a)) se observa que la intensidad de las vibraciones de tensión y de deformación Si-O presentan

ligeras diferencias con la composición. Igualmente, en la Fig. III.5.16. (b) se observan grandes contrastes en el espectro Raman de los vidrios tratados con respecto a los vidrios incoloros. Se aprecia una significativa disminución de la intensidad de los modos de vibración Si-O, además de la aparición de una banda en el entorno a 200 cm^{-1} y cuya posición es función del tipo de vidrio. La aparición de esta banda, como se indicó en el Apartado III.1, parece ser debida tanto a enlaces Ag-O detectados en la superficie como a la existencia de una distribución de partículas coloidales repartidas por la superficie.

A partir de los espectros de deconvolución se ha recogido en las Tablas III.5.6. y III.4 III.5.7. la asignación de bandas siguiente:

Tabla III.5.6. Asignación y porcentaje de área de bandas para de vidrios incoloros.

Asignación	Frecuencia (cm^{-1})				
	MNA	CDM	PSO	CRS	VTR
Q^4	1166	1176	1180	1171	1175
Q^3	1097	1097	1097	1091	1098
Q^2	993	1022	996	1016	996
Q^1	939	955	942	952	925
Q^0	783	787	787	787	784
$Q^{0,}$	626	620	622	637	609
$Q^1, \& Q^2,$	562	559	560	572	552
$Q^3,$	465	476	479	486	482
$Q^4,$	338	354	356	364	353
Área de banda (%)					
Q^4	4	3	5	9	8
Q^3	71	74	70	62	69
Q^2	15	8	13	13	12
Q^1	5	9	5	11	6
Q^0	6	6	6	6	5
$Q^{0,}$	29	28	23	21	25
$Q^1, \& Q^2,$	26	24	22	21	17
$Q^3,$	27	27	30	29	27
$Q^4,$	18	21	24	30	31

Tabla III.5.7. Asignación y porcentaje de área de bandas para de los vidrios tratados a $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas.

Asignación	Frecuencia (cm^{-1})				
	580MNA	580CDM	580PSO	580CRS	580VTR
Q^4	1170	1176	1162	1176	1172
Q^3	1093	1094	1093	1093	1095
Q^2	998	969	991	1004	985
Q^1	938	897	919	937	896
Q^0	788	791	786	790	788
$Q^{0,}$	610	627	625	622	611
$Q^1, \& Q^2,$	562	568	563	566	551
$Q^3,$	474	470	469	473	476
$Q^4,$	346	362	375	364	387
BAg	180	218	258	241	244

	Área de banda (%)				
Q^4	6	5	3	4	5
Q^3	64	47	43	49	40
Q^2	19	42	29	19	37
Q^1	7	1	16	22	12
Q^0	3	4	9	6	7
$Q^{0'}$	34	12	19	26	19
$Q^{1'} \& Q^{2'}$	16	22	16	22	13
$Q^{3'}$	42	54	56	44	56
$Q^{4'}$	8	12	9	7	12
BAg	6	63	3	11	9

Lo más destacado de esta Tabla III.5.7. es elevado porcentaje de banda asignada a la presencia de plata para 580CDM, y en cambio, no se llegan percibir partículas coloidales de plata en las micrografías, pero por el dato obtenido de esta tabla, se intuye que es en este vidrio donde estas partículas son más superficiales. Además, el perfil de difusión muestra una elevada concentración de sodio en la superficie, por lo que es posible que se hayan formado la mayoría de los coloides en la superficie.

La diferencia observada entre los vidrios se ha representado mediante la relación de áreas correspondiente a dichos modos, localizados a 1000 y 500 cm^{-1} , ya que representa el índice de polimerización (IP) de la muestra. La Fig. III.5.17. muestra esta diferencia.

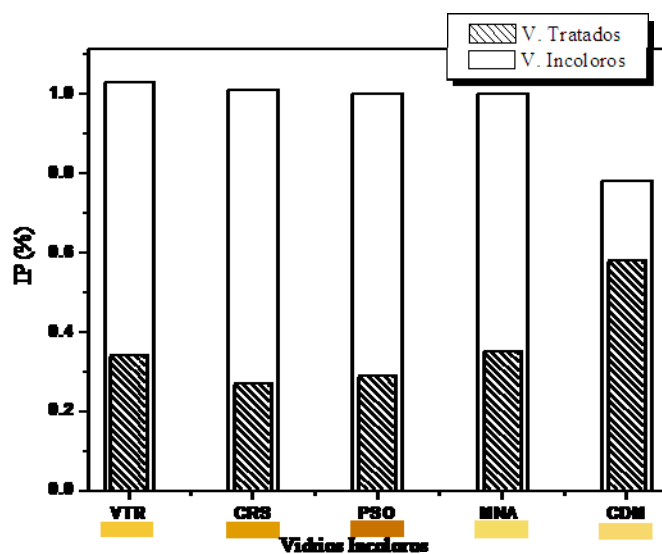


Fig. III.5.17. Índice de polimerización (IP) de los vidrios incoloros.

Por un lado, los vidrios incoloros tienen un alto grado de polimerización, a excepción del vidrio CDM, ya que es el que posee mayor contenido de iones alcalinos y da lugar a una estructura con mayor número de oxígenos puentes y por lo tanto, a una estructura más abierta.

Por otro lado, después del tratamiento térmico existe una gran caída en el IP de los vidrios. Teniendo en cuenta que la cantidad de plata utilizada inicialmente es la misma para todos los casos, se observan distintos IP en función del vidrio utilizado. El mayor de todos para

CDM, probablemente ya que es el tenga los coloides de plata localizados más superficiales, esto implica una polimerización de la red vítrea, ya que disminuye el contenido de NBO.

En la Fig. III.5.18. se muestra que la diferencia entre el IP del vidrio incoloro (VI) con el vidrio tratado (VT) crece con el valor de b^* .

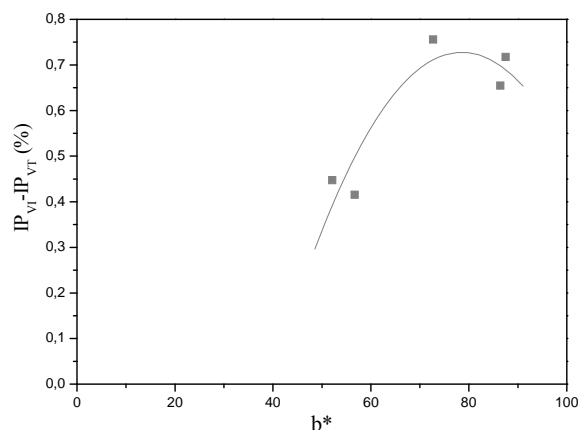


Fig. III.5.18. Representación de la diferencia de IP del vidrio incoloro (VI) con el vidrio tratado (VT) versus la coordenada colorimétrica b^* .

Estudios recientes de EXAFS²⁷⁴ muestran que la plata está presente en forma de iones plata coordinándose con dos oxígenos cuyo valor de coordinación es muy semejante al Ag_2O después del intercambio iónico. La distancia de enlace Ag-O es de 2.15 Å, para un vidrio sodocálcico. Las distancias Na-O suelen ser para este tipo de vidrios de 2.3-2.4 Å, con una coordinación aproximada de cinco²⁷⁶. Esto significa que a la temperatura de transformación del vidrio, se producen reajustes locales por la incorporación de plata. Se ha confirmado mediante MET y EXAFS que antes de nuclearse y formar plata cristalina, se llega a una fase metaestable similar a Ag_2O_6 en que los enlaces Ag-Ag son más cortos y que, gradualmente, se transforma en plata cristalina. Por tanto, en los procesos de difusión de los iones plata, así como la reducción, nucleación y crecimiento de los nanoclusters tienen lugar bajo la influencia de amplios gradientes de concentración de distintas especies (Ag^+ , Ag^0 , Agcoloides, AgNP) que atraviesan la muestra desde la superficie hasta el interior, y que se evidencia por los cambios observados en los espectros Raman de la Fig. III.5.16. Colomban y Troung²⁷⁷ han estudiado la dispersión de plata y cobre en cerámica antigua mediante micro-Raman dentro del intervalo 0-100 cm^{-1} . En este trabajo y en otros estudios²⁷⁸⁻²⁸⁰ se confirma que en la zona de 15-100 cm^{-1} aparecen los modos de traslación para la plata iónica. El pico asignado a Ag^0 nanoclusters aparece en torno a 45 cm^{-1} , también confirmado para vidrios sodocálcico dopados²⁸¹⁻²⁸³ con plata mediante intercambio iónico. En este caso, el espectrómetro empleado no recoge cuentas en este intervalo, y por tanto, no es posible saber qué tipo de especies de plata constituyen el film coloreado. La banda que se observa en torno a 200 cm^{-1} se ha observado para otros compuestos

de plata, como el $\text{Ag}_2\text{S}^{277}$. Por tanto, la aparición de este pico se puede deber a la detección de enlaces Ag-O en la superficie que no han sido reducidos durante el tratamiento térmico, como se indicó en el Apartado III.1. Los vidrios que poseen esta banda, en torno a 200 cm^{-1} , son el MNA y el CDM, es decir, aquellos con un mayor contenido en alcalinos y con una coloración verde-amarillo y, por tanto, con un mayor contenido de espacios libres que pueden ser ocupados por plata iónica. Los demás vidrios presentan el pico desplazado hacia 250 cm^{-1} , lo que nos hace pensar que corresponda a una banda de plata metálica en superficie, de acuerdo con los espectros Raman de la Fig. III.5.19.

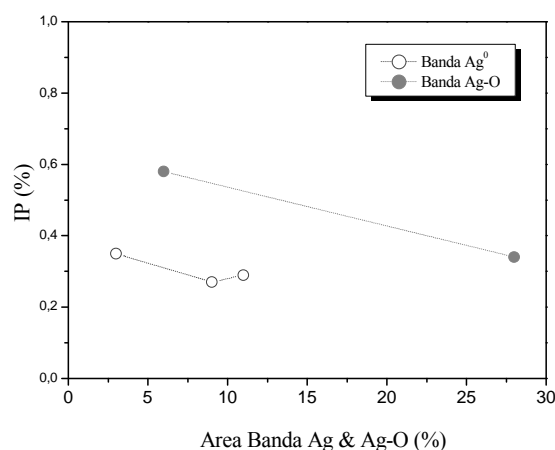


Fig. III.5.19. Representación del Índice de Polimerización (IP) de los vidrios tratados frente al área de la banda Ag-O.

La Fig. III.5.19. es una representación del Índice de Polimerización (IP) de los vidrios tratados frente al área de la banda Ag^0 y Ag-O, suponiendo que esta área cuantifica el número de enlaces Ag-O y Ag^0 . Al aumentar este tipo de enlace Ag-O en la red vítrea debería aumentar la polimerización, ya que disminuye la cantidad de enlaces NBO. Sin embargo, la formación de plata metálica implicaría rotura de enlaces y, por tanto, una disminución del IP como se aprecia ligeramente en la figura.

En la Fig. III.5.20. se ha representado la relación porcentual de óxidos modificadores (Na_2O y K_2O) y formadores de red (SiO_2 y Al_2O_3) en función del área Q^n correspondiente a las vibraciones de tensión Si-O de los vidrios tratados para los vidrios incoloros (a) y los vidrios tratados (b).

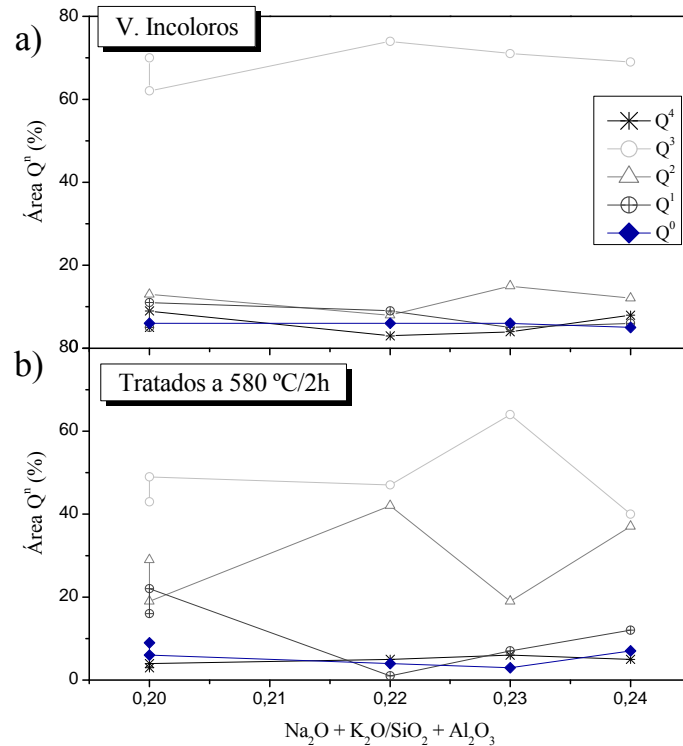


Fig. III.5.20. Representación del área Q^n correspondiente a las vibraciones de tensión Si-O en función de la relación porcentual de los óxidos modificadores (Na_2O y K_2O) y los óxidos formadores de red (SiO_2 y Al_2O_3) para (a) los vidrios incoloros y (b) para vidrios tratados a 580 °C/2h.

En el gráfico de los vidrios incoloros (a) se observa que la componente Q^0 (unidades SiO_4 aisladas) permanece invariable a la relación de óxidos, mientras que las demás componentes presentan ligeros cambios. Hasta la relación 0.22, la componente Q^1 permanece invariable y Q^4 y Q^2 disminuyen ligeramente al mismo tiempo que aumenta Q^3 , es decir, que al aumentar la proporción de óxidos modificadores la estructura se está disociando en entidades lineales y planas. A partir de 0.22, las unidades Q^3 comienzan a disminuir y aumentan las Q^4 (tectosilicatos). Las unidades Q^2 aumentan paralelamente a la disminución de las Q^1 . De nuevo, la estructura retorna al origen favoreciendo una estructura 3D.

Cuando se introduce por intercambio iónico plata (b) se observan grandes cambios en las unidades estructurales. Tanto la componente Q^0 (unidades SiO_4 aisladas) como Q^4 (tectosilicatos) permanecen casi insensibles a la aparición de especies vecinas. Sin embargo, las componentes Q^1 , Q^2 y Q^3 presenta algunas variaciones con dicha relación. Para una relación 0.22, la componente Q^3 permanece constante, la componente Q^1 disminuye bruscamente en intensidad para formar unidades Q^2 (aumento). La difusión de plata iónica rompe ligeramente enlaces de la estructura favoreciendo la aparición de cadenas de silicato. A partir de 0.22, las unidades Q^2 disminuyen simultáneamente al crecimiento de las unidades Q^3 y Q^1 , seguidamente se comporta de forma inversa. La despolimerización de la red vítrea aumenta con la relación de

óxidos dejando una estructura con mayoría de cadenas de silicato y grupos Si_2O_7 , en menor porcentaje grupos aislados de SiO_2 y tectosilicatos.

III.5.2.V. Conclusiones del tipo de vidrio empleado como soporte en la coloración Amarillo de Plata

Teniendo en cuenta la distinta composición de los vidrios empleados en este apartado, se puede concluir que se han obtenido coloraciones intensas localizadas en la región amarillo-rojo del espacio CIELab y caracterizadas por presentar coloides esféricos de plata de tamaños pequeños, del orden de los 20 nm, para aquellos vidrios con agentes reductores (As_2O_3 , Sb_2O_3 y Fe_2O_3) en su composición química (VTR, PSO, CRS). Y por el contrario, más aglomerados y partículas esféricas grandes para aquellos que no presentan agentes reductores, pero tienen un alto contenido en óxidos alcalinos (MNA) localizándose en la región verde-amarillo del espacio de color CIELab. En una situación intermedia se encuentra CDM en cuanto a composición y color.

El estudio de despolimerización de la red vítrea confirma este estado para todos los vidrios en diferentes porcentajes. El menos despolimerizado es el vidrio 580CDM, el cual presenta un área de banda asignada a la plata elevado, que indica la formación de partículas coloidales superficiales en mayor proporción que los demás vidrios. Mientras que los más despolimerizados son los que mayor valor de b^* poseen (CRS y PSO) ya que al formarse un mayor número de coloides de plata por la red vítrea más roturas presentará.

III.6. Influencia de la temperatura de tratamiento térmico en la coloración Amarillo de Plata

III.6. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE PERMANENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN EL COLOR AMARILLO DE PLATA

Como se ha comentado varias veces, el color de los vidrios pintados con plata llega a ser una combinación de absorción y dispersión de la luz en partículas con dimensiones más pequeñas que la longitud de onda de luz incidente. Los grupos cromóforos se encuentran en estado coloidal y formando clusters de $3 \leq N \leq 10^7$ átomos en estado de oxidación cero²⁴⁷. Todos estos procesos se pueden controlar a través de variables de temperatura de calentamiento, tiempo de permanencia, tiempo de enfriamiento, atmosfera, etc. Mediante un tratamiento térmico apropiado a una determinada temperatura se puede llegar a controlar la aparición del color. Así, a una adecuada temperatura se controla la movilidad de los átomos necesaria para la formación de los agregados cromóforos. En este capítulo se estudia la evolución del color en función de la temperatura de tratamiento de los vidrios pintados con Amarillo de Plata y los cambios estructurales producidos en cada caso. Las temperaturas de tratamiento elegidas han sido las de: inferior de recocido, superior de recocido, transformación y de reblandecimiento de cada vidrio.

III.6.1. FORMULACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS BARBOTINAS

Se ha preparado la barbotina según la relación 1:3 AgNO_3 -arcilla, empleando la arcilla caolínica K1, ya que es la que mayor color se ha obtenido en el estudio colorimétrico del Apartado III.1. Las cantidades necesarias para preparar la barbotinas han sido las siguientes: 16 % de AgNO_3 , 48 % de óxido y un 36 % de goma arábiga. La preparación de la barbotinas se ha indicado en la parte experimental.

Los vidrios utilizados como soporte son: VTR, MNA, CRS, CDM y PSO, cuya composición química se encuentra en la Tabla II.1. Las dimensiones de cada uno de los vidrios fue de $1 \times 1 \text{ cm}^2$.

El tratamiento térmico se llevó a cabo según las siguientes condiciones. La rampa de calentamiento fue de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y la rampa de enfriamiento fue de $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La temperatura de permanencia a la que llegaron estos vidrios fue 545, 565, 580 y $610 \text{ }^\circ\text{C}$.

En el capítulo experimental se comentó el estudio a realizar sobre la influencia de la temperatura de tratamiento del vidrio en el color Amarillo de Plata. Para este estudio se han empleado las temperaturas recogidas en la Tabla III.6.1. siguiente en la que también se recogen los nombres de los vidrios pintados obtenidos.

Tabla III.6.1. Vidrios empleados, temperatura del tratamiento y denominación de los vidrios pintados obtenidos.

Vidrios	Temperatura (°C)	Vidrios Pintados
MNA	545	545MNA
	565	565MNA
	580	580MNA
	610	610MNA
CDM	545	545CDM
	565	565CDM
	580	580CDM
	610	610CDM
CRS	545	545CRS
	565	565CRS
	580	580CRS
	610	610CRS
PSO	545	545PSO
	565	565PSO
	580	580PSO
	610	610PSO
VTR	545	545VTR
	565	565VTR
	580	580VTR
	610	610VTR

III.6.2. CARACTERIZACIÓN DEL COLOR AMARILLO DE PLATA A DISTINTAS TEMPERATURAS DE PERMANENCIA

III.6.2.I. Espectroscopía UV-Vis

La Fig. III.6.1. muestra los espectros de absorbancia en el intervalo visible de los vidrios tratados a diferentes temperaturas: 545, 565, 580 y 610 °C, dominados por la característica banda centrada a 420 nm, atribuida a la formación de coloides de plata.

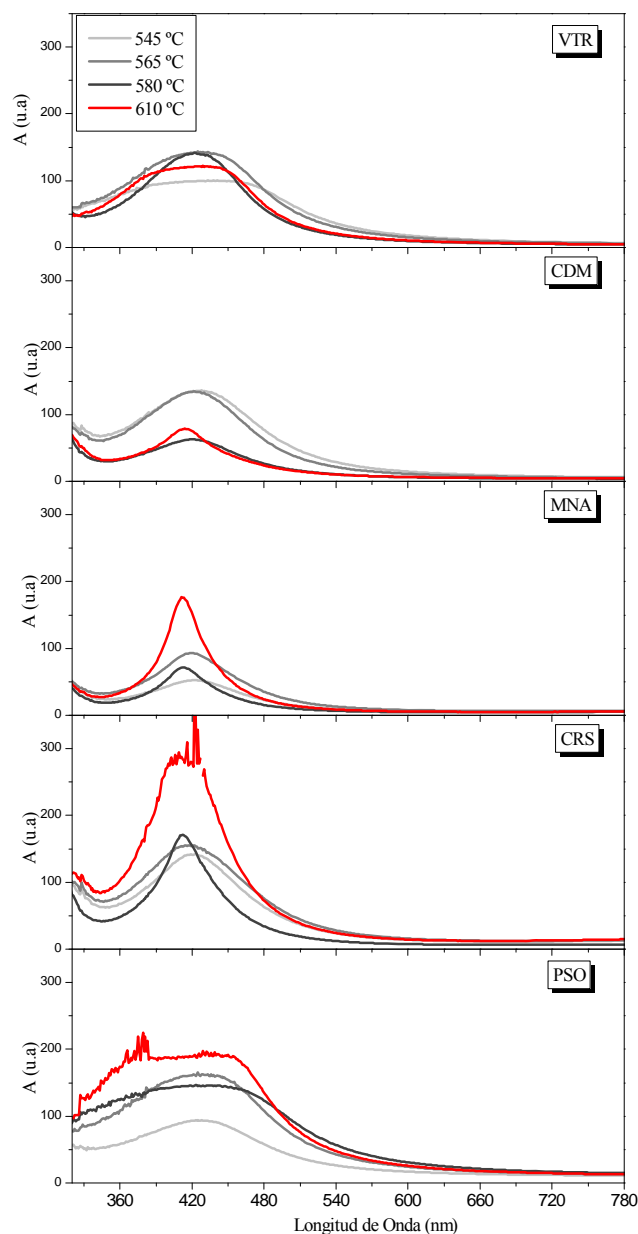


Fig. III.6.1. Espectros de absorbancia para los distintos vidrios de estudio tratados a distintas temperaturas.

La intensidad y anchura de esta banda crece gradualmente con la temperatura para los vidrios MNA, CRS y PSO. En algunos casos llega a saturarse por la oscuridad del color obtenido. CDM y VTR muestran máximos a 545-565 y 565-580 °C, respectivamente. La siguiente Tabla III.6.2. muestra todos los valores de anchura a mitad de altura (FWHM), intensidad y posición de estas bandas, y el radio medio de las nanopartículas de plata, basándonos en la ecuación de Doyle, como se ha realizado en capítulos anteriores.

Tabla III.6.2. Datos del radio medio R del plasmon superficial de resonancia producida por las nanopartículas de plata según la ecuación de Doyle para todos los vidrios tratados a distinta temperatura.

VIDRIOS	Temperatura (°C)	FWHM (nm)	λ (nm)	R_{Doyle} (nm)
545MNA	545	92	420	1,42
565MNA	565	85	421	1,54
580MNA	580	61	414	2,08
610MNA	610	55	414	2,30
545CDM	545	129	423	1,02
565CDM	565	113	419	1,14
580CDM	580	99	417	1,29
610CDM	610	84	413	1,49
545CRS	545	94	420	1,38
565CRS	565	101	419	1,29
580CRS	580	71	414	1,77
610CRS	610	78	414	1,63
545PSO	545	122	422	1,08
565PSO	565	129	421	1,01
580PSO	580	170	417	0,75
610PSO	610	170	404	0,71
545VTR	545	182	421	0,72
565VTR	565	133	421	0,99
580VTR	580	101	420	1,29
610VTR	610	123	416	1,04

Como se puede observar en esta Tabla, para todos los vidrios el aumento de la temperatura de tratamiento hace que la banda de absorción se desplace a longitudes de onda menores y, a la vez, disminuya la FWHM. Esto es debida a que crece el radio medio de las naopartículas de Ag, indicando la posibilidad de la existencia de aglomerados cada vez más grandes a medida que aumenta la temperatura de tratamiento.

Estos resultados se muestran en la siguiente Fig. III.6.2., donde se observa cómo al disminuir FWHM aumenta el radio de las patículas de Ag para todos los vidrios.

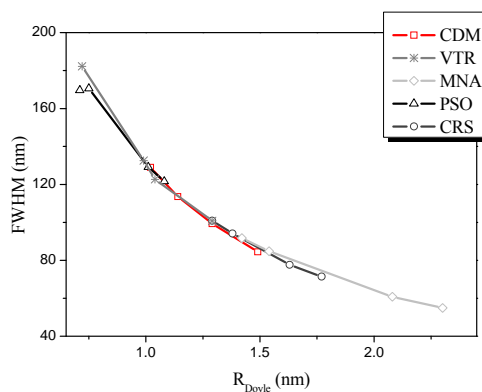


Fig. III.6.2. Representación de FWHM frente al R_{Doyle} para todos los vidrios tratados a distintas temperaturas.

Una representación más visual de cómo varían (a) FWHM y (b) R_{Doyle} con la temperatura se muestra en la siguiente Fig. III.6.3.

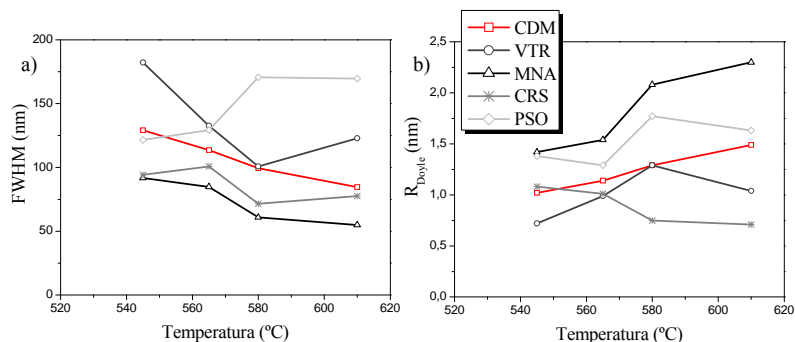


Fig. III.6.3. Relación entre FWHM versus temperatura de permanencia para los vidrios tratados.

A partir de la Fig. III.6.3. se puede deducir que, a temperaturas menores de 580 °C el radio medio estimado de los coloides es menor de 10 nm y, por encima de esta temperatura, se mantiene constante para los vidrios MNA, CRS y PSO, mientras que para el vidrio VTR superan el tamaño crítico y para el vidrio PSO lo hace a partir de 560 °C.









































Estos resultados indican que la formación de coloides de plata está controlada por el factor temperatura.

III.6.2.II. Colorimetría

Como en apartados anteriores, se han calculado las coordenadas de color CIELab a partir de los espectros de absorción de los vidrios tratados. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla III.6.3.

En el diagrama de color a^*-b^* y L^* (Fig. III.6.4.) se muestra la ubicación orientativa del color de estos vidrios dentro del sistema CIELab. El punto del origen corresponde al valor de los vidrios incoloros, todos próximos al cero, y denominados en este gráfico como VI (vidrio incoloro).

Tabla III.6.3. Coordenadas colorimétricas CIELab para los distintos vidrios de estudio tratados a distintas temperaturas.

VIDRIOS	T ^a (°C)	L*	a*	b*	Simulación Óptica	Color Real
MNA	0	97.32 ± 0.01	-0.37 ± 0.03	0.23 ± 0.03	Transparente	Blanco
	545	91,24 ± 0,85	-4,30 ± 0,74	34,01 ± 2,31		
	565	86,29 ± 0,60	-2,13 ± 0,46	58,34 ± 1,99		
	580	89.0 ± 1.22	-5.4 ± 1.03	56.7 ± 5.85		
	610	87,38 ± 1,67	-5,02 ± 2,54	65,00 ± 0,47		
CDM	0	97.45 ± 0.03	-0.73 ± 0.02	0.29 ± 0.02	Transparente	Blanco
	545	75,19 ± 5,30	11,82 ± 6,91	71,2 ± 7,06		
	565	84,94 ± 2,05	6,25 ± 3,10	73,21 ± 0,41		
	580	88.4 ± 3.20	-2.8 ± 0.83	52.1 ± 0.35		
	610	89,16 ± 0,23	-6,61 ± 0,73	49,72 ± 6,73		
CRS	0	97.10 ± 0.02	-0.48 ± 0.01	0.17 ± 0.02	Transparente	Blanco
	545	80,20 ± 1,16	2,40 ± 1,42	68,51 ± 1,84		
	565	73,16 ± 0,92	11,5 ± 1,14	86,7 ± 0,95		
	580	71.8 ± 2.45	11.7 ± 3.15	87.5 ± 1.37		
	610	79,60 ± 1,82	1,80 ± 2,99	85,6 ± 4,16		
PSO	0	97.52 ± 0.01	-0.12 ± 0.02	0.40 ± 0.02	Transparente	
	545	78,45 ± 0,11	3,47 ± 0,18	51,91 ± 0,83		
	565	63,63 ± 1,05	19,60 ± 1,27	83,04 ± 2,25		
	580	59.5 ± 7.76	24.2 ± 7.41	86.4 ± 1.59		
	610	64,74 ± 0,95	19,32 ± 1,05	97,00 ± 0,79		
VTR	0	97.63 ± 0.02	-0.06 ± 0.04	0.25 ± 0.03	Transparente	
	545	73,75 ± 0,21	15,07 ± 0,09	58,33 ± 8,36		
	565	76,24 ± 4,94	10,78 ± 6,14	76,03 ± 0,63		
	580	83.9 ± 0.72	0.91 ± 0.72	72.7 ± 3.72		
	610	83,04 ± 0,59	3,62 ± 0,53	62,67 ± 1,22		

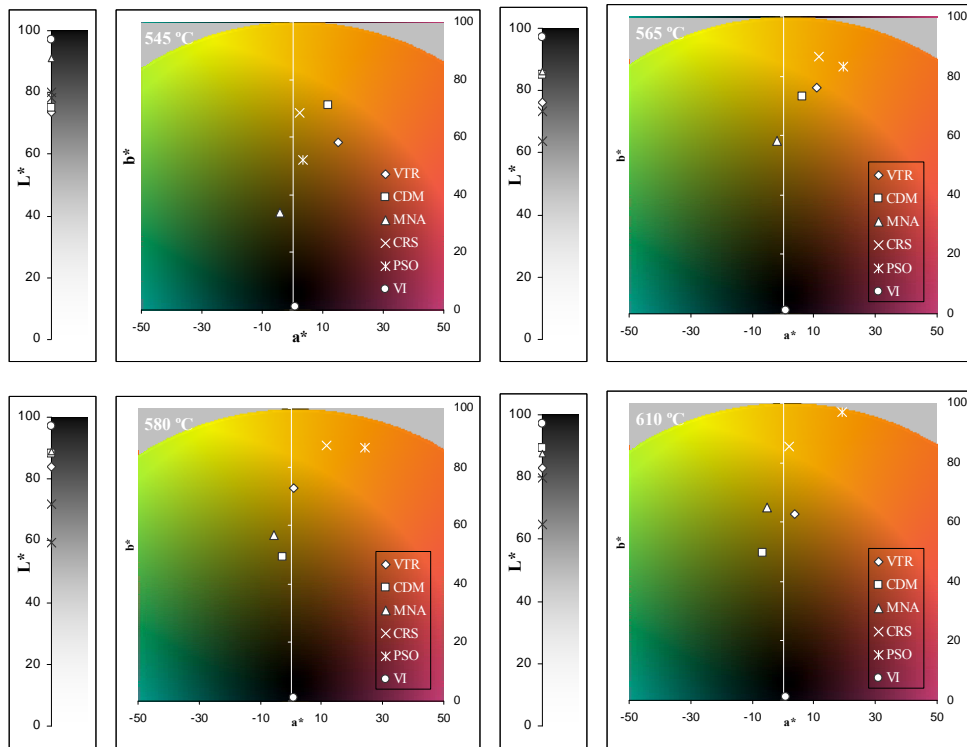


Fig. III.6.4. Simulación del color en el espacio CIELab de los vidrios tratados a 545, 565, 580 y 610 °C durante 2 horas.

En este espacio CIELab se observa que con el aumento de temperatura, los vidrios VTR, CRS y PSO se desplazan progresivamente hacia la región amarillo-rojo, mientras que los vidrios MNA y CDM permanecen en la región amarillo-verde aunque aumenta el valor de b^* , es decir se hacen más amarillos también. Este comportamiento se debe a la distinta forma, tamaño y distribución de las partículas de plata en cada uno de los vidrios, como se indicará en apartados posteriores.

La siguiente Fig. III.6.5. muestra la disminución de la luminosidad (L^*) de los vidrios cuando incrementan el color ($a^* + b^*$). Cada grupo de vidrio decae hacia mayores valores de a^*b^* de una forma distinta dependiendo de la composición del vidrio.

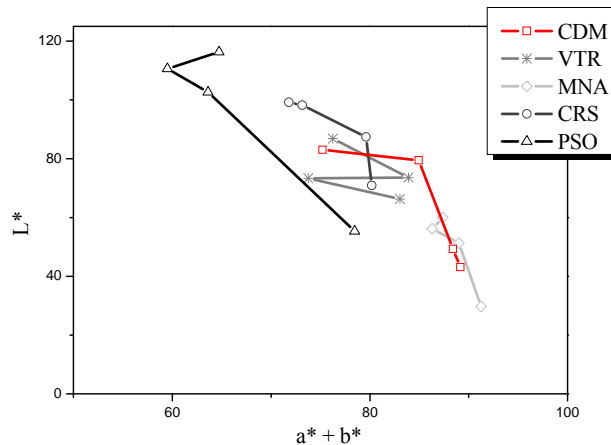


Fig. III.6.5. Representación de L^* frente a la suma de las coordenadas colorimétricas a^* y b^* .

Una representación de (a) la coordenada a^* y de (b) b^* frente a la temperatura visualizan de una forma más clara estos cambios (Fig. III.6.6.).

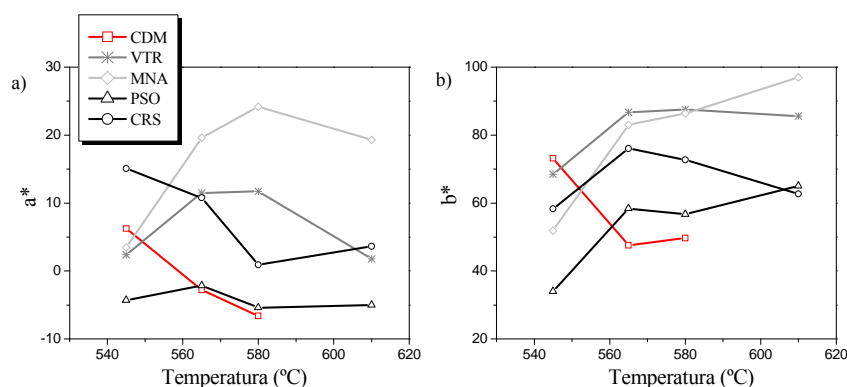


Fig. III.6.6. Representación de la suma de las coordenadas colorimétricas a^* y b^* versus la temperatura.

En la Fig. III.6.6. se observa de manera individual, para PSO en (a) a^* permanece constante con la temperatura pero va aumentando b^* (b) hacia la región amarilla del espacio de color CIELab. Para CDM se observa una clara disminución de los dos parámetros colorimétricos con al temperatura. CRS disminuye a^* con la temperatura hasta 580 °C hacia coloraciones más rojizas mientras que b^* aumenta hasta 565 °C y luego vuelve a disminuir. VTR incrementa a^* y b^* hasta 565 °C para luego permanecer constante b^* y disminuir el parámetro a^* . Finalmente, MNA incrementa el valor de a^* hacia la región del verde mientras que b^* aumenta hacia el amarillo. Todos estos cambios están en concordancia con el color observado en la Tabla III.6.4.

La relación de estas coordenadas con el espectro de absorción se realiza mediante la representación de la coordenada colorimétrica a^* y b^* frente a (a) FWHM y (b) R_{Doyle} , ya que se ha observado con anterioridad, que existe una relación entre ambos valores para una misma temperatura. En la siguiente Fig. III.6.7. se muestra esta relación para cada vidrio a distintas temperaturas.

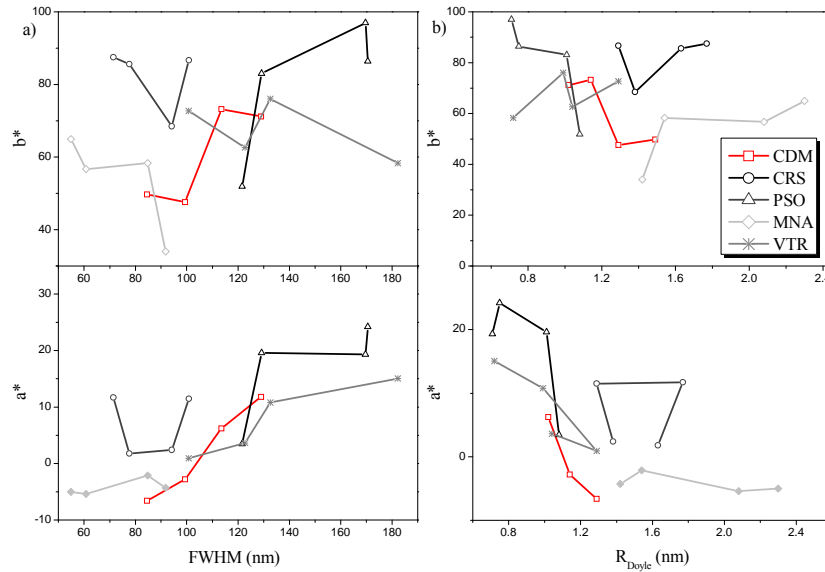


Fig. III.6.7. Representación de la coordenada colorimétrica a^* y b^* frente a (a) FWHM y (b) R_{Doyle} de las nanopartículas calculadas a partir de la ecuación de Doyle.

A partir de esta Fig. III.6.7. se puede considerar que CDM, PSO y VTR aumentan el color con FWHM y corresponde a una disminución del tamaño de las partículas coloidales, confirmando lo observado en el anterior capítulo donde las partículas más pequeñas son las que proporcionan el color.

CRS se puede considerar constante en el color donde para un FWHM entre 50-100 nm corresponde a partículas de Ag entre 1.2 y 1.8.

MNA disminuye b^* , y por tanto, el color amarillo con el aumento de FWHM que se refleja en un aumento de las partículas coloidales de Ag, probablemente dé lugar a aglomerados.

Es de notar que el vidrio MNA es justo el vidrio que tiende hacia el amarillo-verde del espacio CIELab, mientras que los vidrios CDM y PSO tienden al amarillo-rojo. Es decir, las coloraciones rojizas se caracterizan por presentar tamaños de partículas menores que las amarillo verdosas. Esto se verá confirmado en el siguiente apartado mediante micrografías MET.

III.6.2.III. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Como se ha observado mediante los espectros de absorción, deben de existir partículas coloidales de plata distribuidas por la matriz vítrea. Estas partículas deben poseer distintos tamaños, distintas concentraciones, así como diferentes aglomeraciones y distribuciones. El color viene determinado por todos estos factores y por ello, se ha realizado un estudio de los tamaños y las distribuciones del tamaño de partícula de los coloides de plata formados tras el tratamiento térmico.

La Fig. III.6.8.-III.6.12. muestran las micrografías MET obtenidas de los vidrios a distintas temperaturas. Primero se presentan las micrografías a bajos aumentos (10 000x), ya que aportan una vista general de la muestra, y debajo se encuentran las realizadas a mayores (100 000x) aumentos para observar las nanopartículas y coloides de tamaño más pequeño. Seguidamente, se recogen el color simulado según el espacio de color CIELab y los diagramas de distribución de tamaño de partículas de los coloides de plata. Los datos se han obtenido a partir de un analizador de formas.

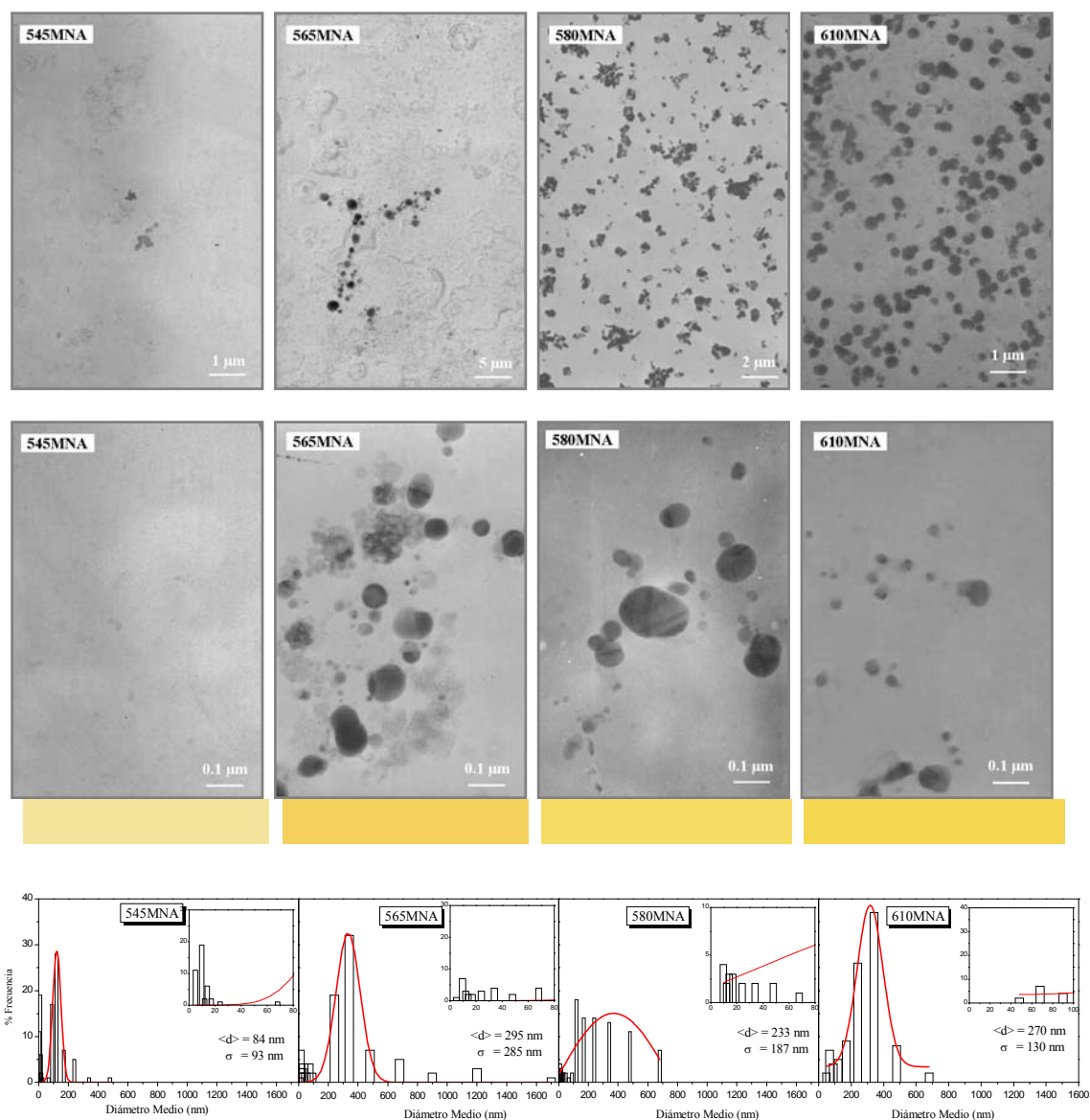


Fig. III.6.8. Micrografías TEM para el vidrio MNA tratado a distintas temperaturas.

En esta Fig. III.6.8. se observa que el vidrio 545MNA presenta bajo color amarillo debido a la formación de un número pequeños de coloides, muy aisladas y apenas perceptibles, sin embargo, los tamaños de partícula son pequeños, entre 5 y 20 nm. A medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, las partículas tienden a formar aglomerados del orden de

300 nm, pero existen partículas (< 10 nm) más pequeñas observadas a mayores aumentos. Finalmente a 610 °C, los aglomerados se transforman en partículas de gran tamaño, entorno a 500 nm. Es decir, a partir de 565 °C el color tiende hacia el amarillo con mezcla de aglomerados, partículas grandes y menores de 10 nm. Tal y como se observó al aplicar la ecuación de Doyle, si comparamos el resto de las micrografías, se puede apreciar que MNA es el que presenta mayor tendencia a aglomerarse y a formar partículas de mayor tamaño, debido a su tendencia a proporcionar color en la región amarillo-verde del espacio de color CIELab.

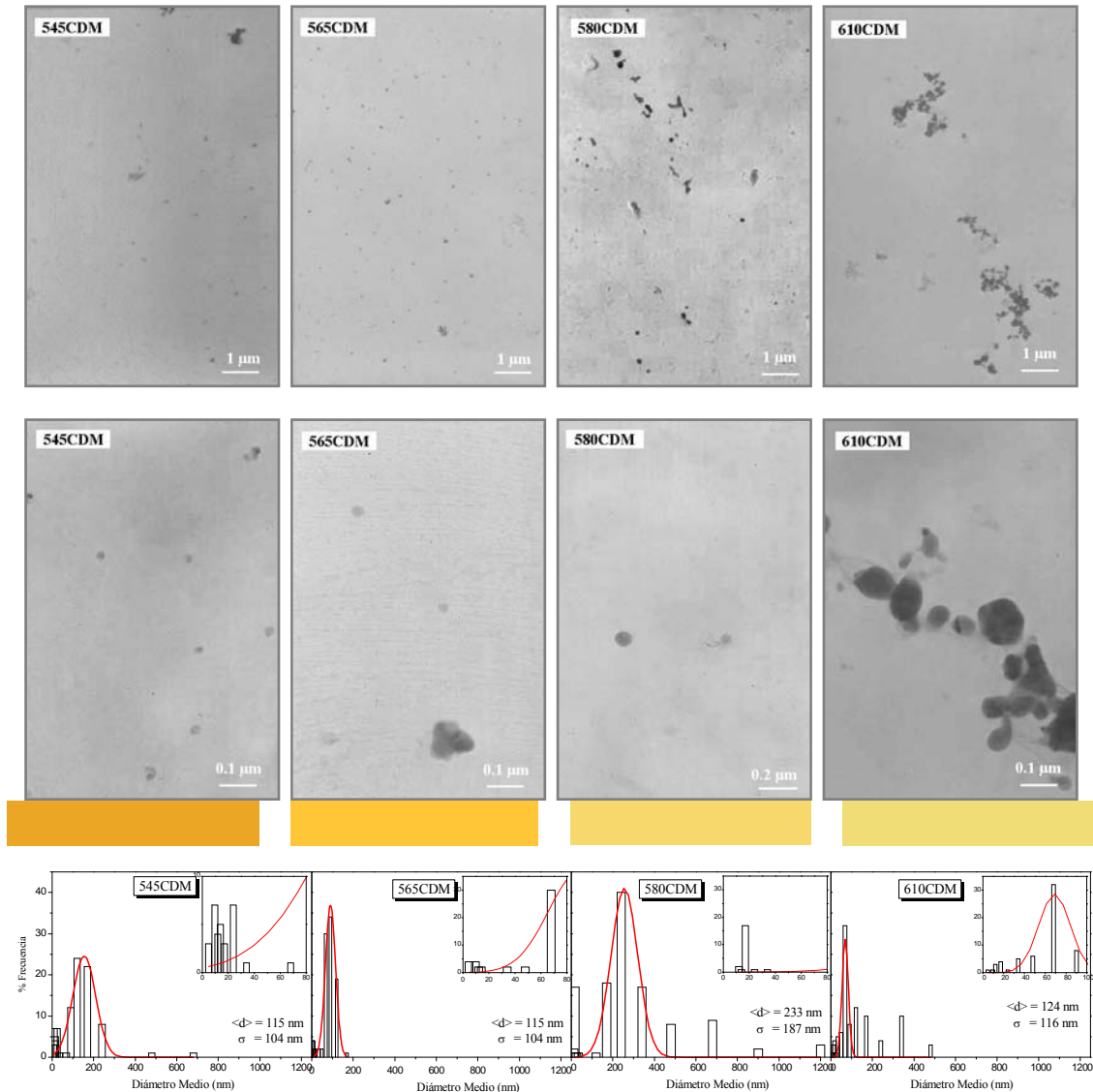


Fig. III.6.9. Micrografías TEM para el vidrio CDM tratado a distintas temperaturas.

En esta Fig. III.6.9. se observa principalmente que el color de CDM va disminuyendo con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico. Partículas esféricas aisladas homogéneamente distribuidas se puede apreciar a 545 °C. A 565 °C, el tamaño de las partículas disminuye pero existen un menor número de ellas, de ahí que el color amarillo decrezca. Y a

partir de 580 °C comienzan a aglomerarse hasta formar a 610 °C aglomerados aislados y muy dispersos.

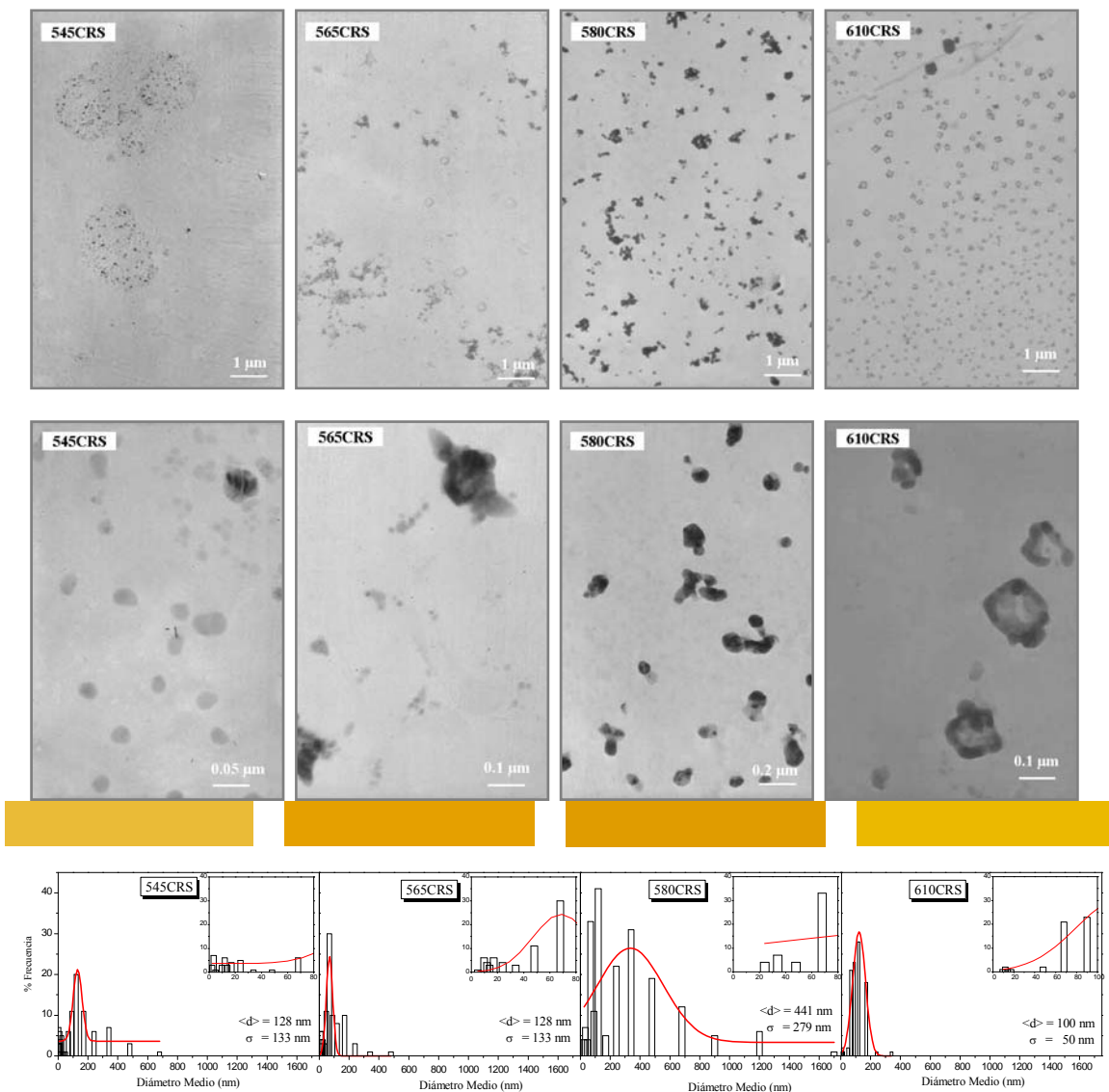


Fig. III.6.10. Micrografías TEM para el vidrio CRS tratado a distintas temperaturas.

Como en las micrografías anteriores, en la Fig. III.6.10., a 545 °C y a 565 °C se encuentran partículas de pequeño tamaño distribuidas por la matriz vítrea en agrupaciones dispersas. A 565 °C se han formado partículas de menor tamaño que a 545 °C y de dispersión todavía menor, por ello, se observa una mayor tendencia del color hacia el amarillo. A 580 °C comienza a aglomerarse y a 610 °C se han formado monocristales de plata de tamaños diversos. Si se observa la Tabla III.44 (datos del espacio CIELab), estos monocristales dan lugar a una disminución en el valor del parámetro colorimétrico a^* y así, se observa un color menos rojizo en comparación con los otros vidrios.

La siguiente Fig. III.6.11. muestra las micrografías MET, distribuciones y color teórico del vidrio PSO a distintas temperaturas. A 545 °C se observan partículas esféricas

homogéneamente distribuidas y con tamaños comprendidos entre 20 y 110 nm. Al aumentar la temperatura a 565 °C tienden a agruparse para formar aglomerados entorno a 500 nm, en cambio, a más aumentos se observa que también coexisten con coloides aislados de tamaños más pequeños (20-40 nm), de ahí la intensificación del color. A 580 °C se disuelve la aglomeración y aumenta el número de partículas pequeñas, menores de 20 nm, y finalmente a 610 °C, se observa que aumenta el número de partículas menores de 20 nm y además existe mezcla de partículas esféricas y cúbicas, decreciendo la intensidad de color amarillo-rojo.

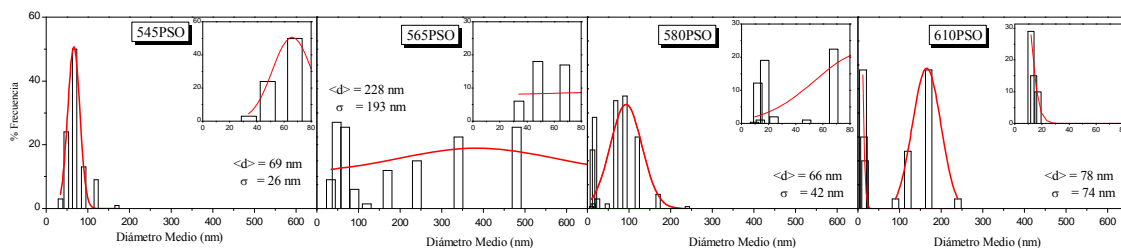
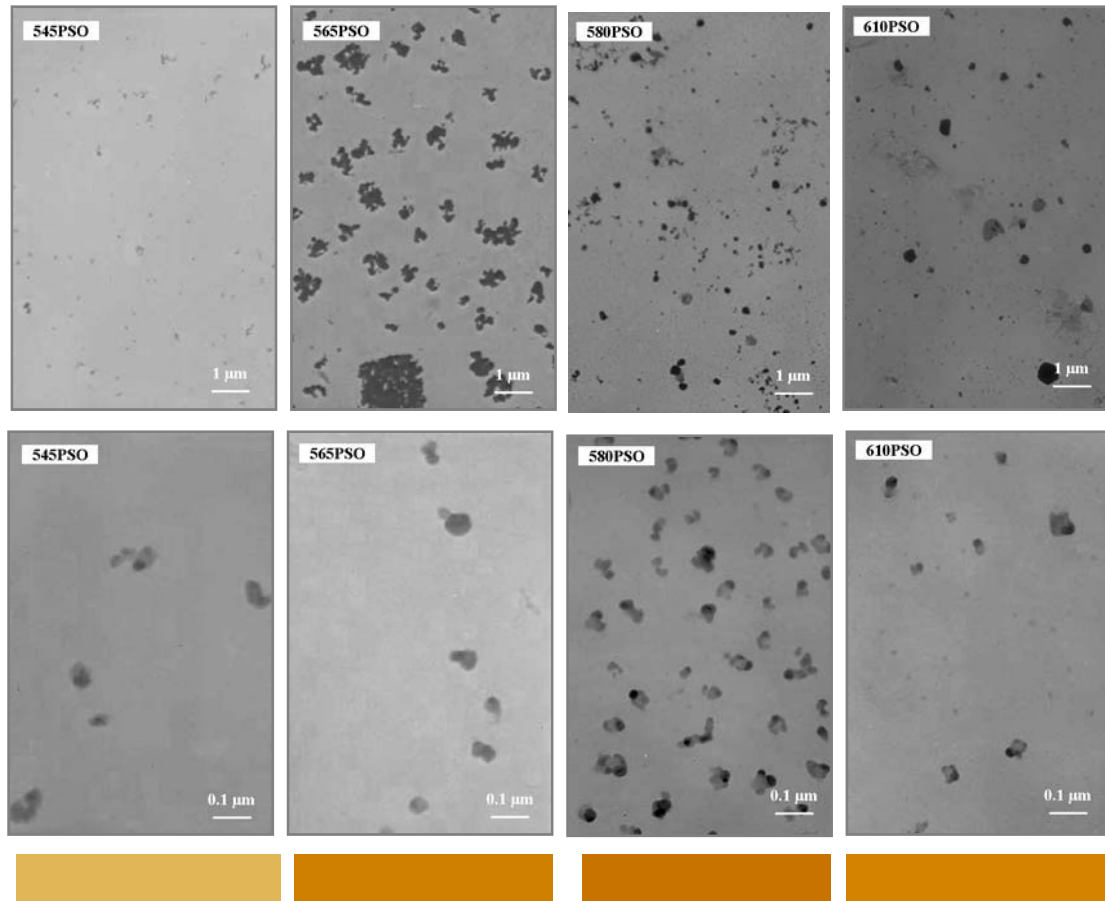


Fig. III.6.11. Micrografías TEM para el vidrio PSO tratado a distintas temperaturas.

La siguiente Fig. III.6.12. muestra las micrografías MET, distribuciones y color teórico para el vidrio VTR a distintas temperaturas. A 545 °C se observa gran cantidad de partículas menores de 20 nm mezclados con escasos aglomerados de 200 nm. A 565 °C apenas se aprecian

partículas coloidales, en donde el tamaño medio es el más pequeño de todos los vidrios VTR analizados y que además presentan gran dispersión. A 580 °C comienzan a crecer los tamaños de partícula hasta 100 nm con una ligera tendencia a aglomerarse y existiendo una miscelánea de tamaños, como puede observarse a más tamaños. Finalmente, a 610 °C vuelve a disminuir el tamaño de partícula obteniendo coloides menores de los 100 nm muy dispersos.

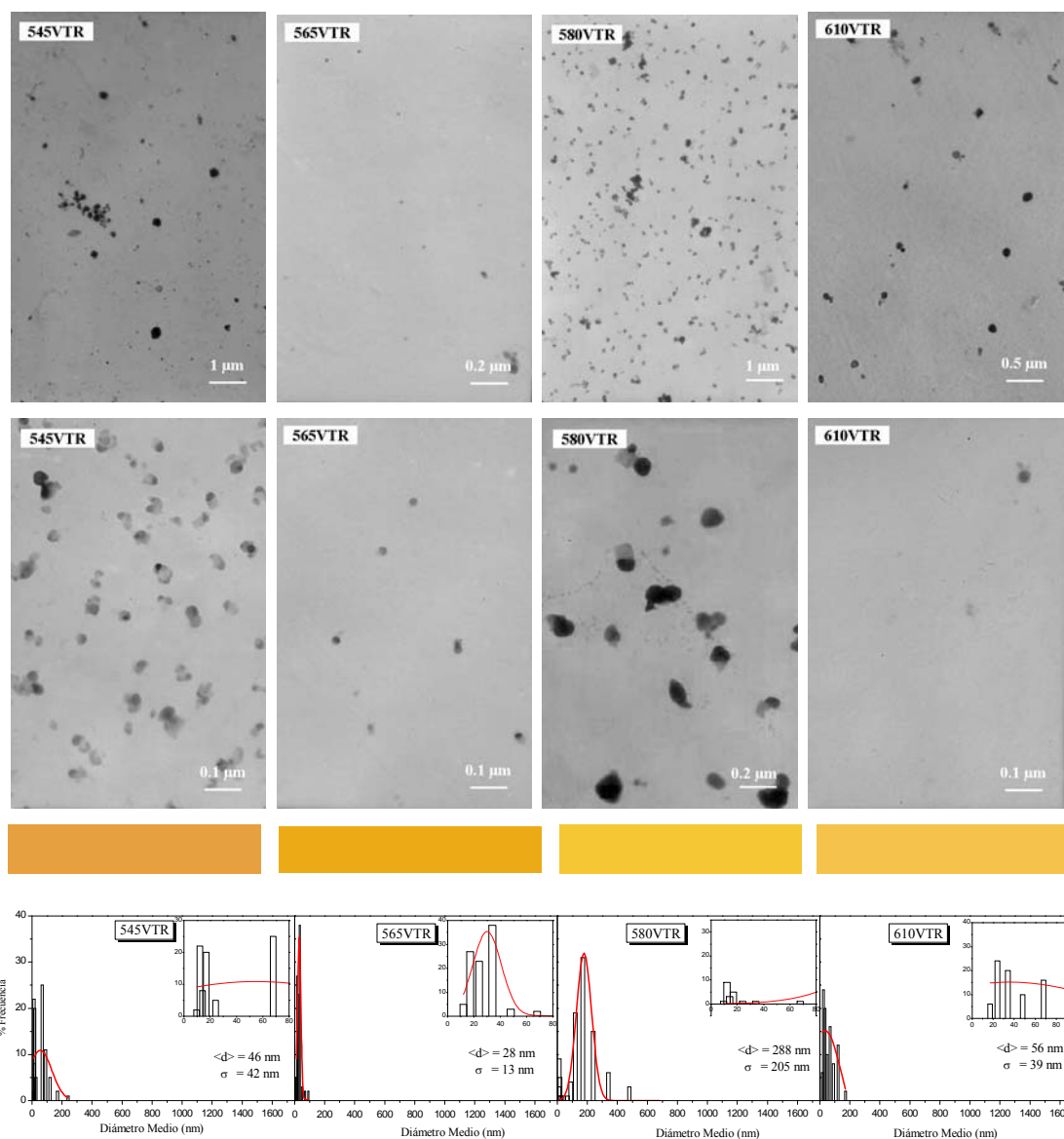


Fig. III.6.12. Micrografías TEM para el vidrio VTR tratado a distintas temperaturas.

III.6.2.IV. Perfiles de difusión-EDS

En el apartado anterior se ha observado la evidente transformación de las partículas de plata con la temperatura de tratamiento de los vidrios. En este apartado se ha realizado un estudio del perfil de difusión de los iones plata desde la superficie, considerándola como el origen, hasta el interior del vidrio para determinar el alcance de la plata con la temperatura. La

Fig. III.6.13. muestra estos perfiles de difusión de los óxidos alcalinos y de la plata. Los elementos analizados mediante la sonda de EDS (Na, K, y Ag) se han dado como porcentaje en peso de sus respectivos óxidos. Los puntos analizados corresponden a una media realizada de tres zonas distintas de una misma muestra.

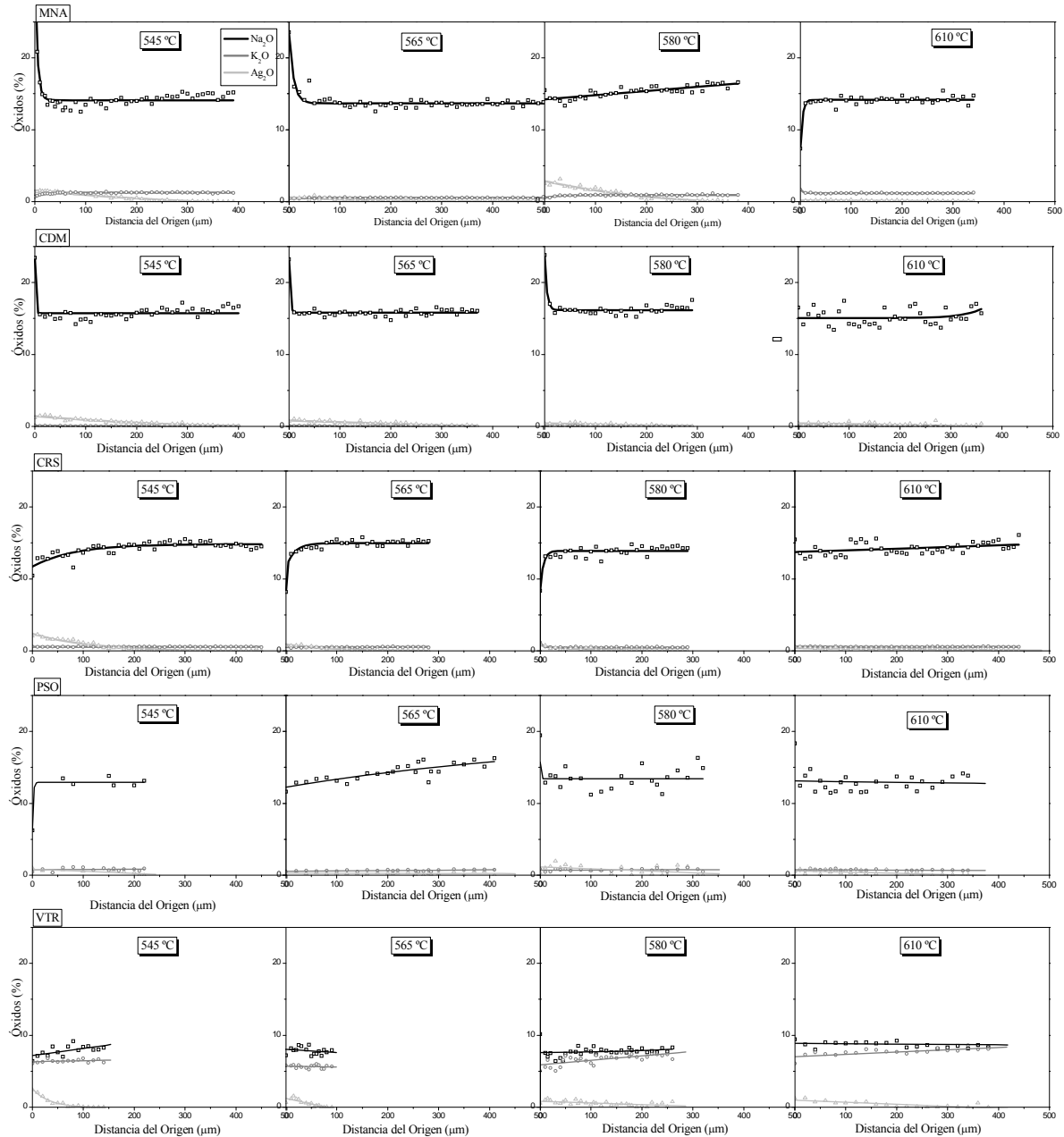


Fig. III.6.13. Perfiles de difusión de Na₂O, K₂O y Ag₂O de los vidrios tratados a temperaturas de 545, 565, 580 y 610 °C.

Del mismo modo que otros perfiles de difusión realizados, en la Fig. III.6.13. se observa un exceso de iones plata en la superficie que va disminuyendo hasta hacerse cero a medida que profundiza hacia el interior del vidrio. Además, como la mayoría de los vidrios analizados, salvo el VTR (Na₂O: 7.9 y K₂O: 8.3 %), presentan mayor proporción de Na₂O en comparación

con el K_2O , se puede apreciar exceso o defecto, según la temperatura y el vidrio, del primer óxido en la superficie.

Una ampliación de la zona de difusión de la plata se presenta en la siguiente Fig. III.6.14., junto con la Tabla III.6.5. donde se indica el intervalo de difusión, el área de la curva de difusión, considerando que esta área evalúa el contenido total en plata, y el valor de b^* para cada vidrio y a distinta temperatura.

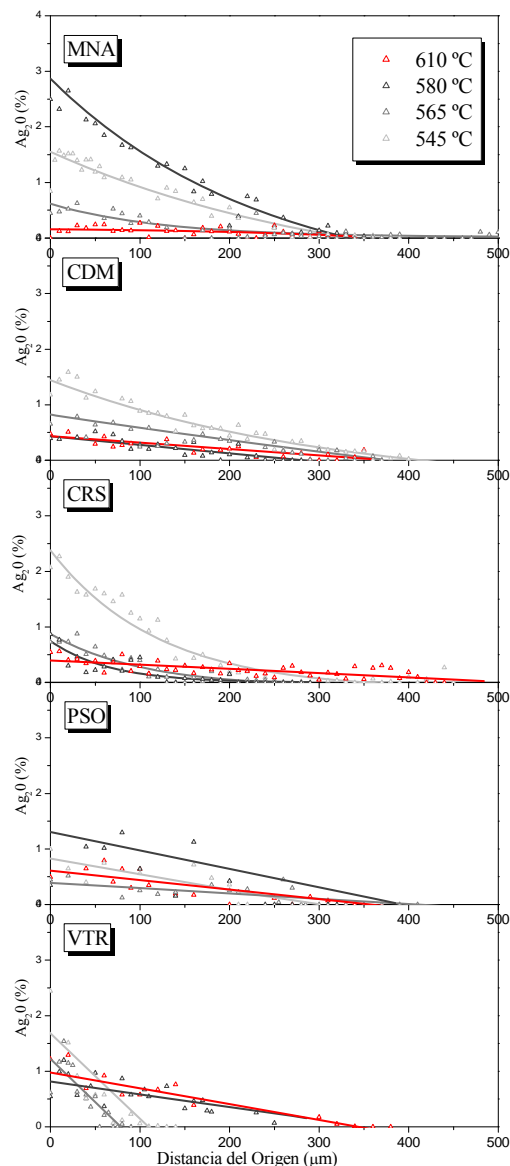


Tabla III.6.5. Intervalo de difusión de plata y área a distinta temperatura y valor de b^* para cada vidrio.

VIDRIOS	T ^a (°C)	Intervalo	Área (%)	b*
MNA	545	0-320	210	34,0
	565	0-500	205	58,3
	580	0-320	151	56,7
	610	0-340	185	65,0
CDM	545	0-400	208	71,2
	565	0-370	188	73,2
	580	0-340	151	47,6
	610	0-360	153	49,7
CRS	545	0-350	243	68,5
	565	0-250	110	86,7
	580	0-250	115	87,5
	610	0-460	163	85,6
PSO	545	0-300	150	51,9
	565	0-350	145	83,0
	580	0-410	185	86,4
	610	0-380	155	97,0
VTR	545	0-110	56	58,3
	565	0-80	39	76,0
	580	0-340	150	72,7
	610	0-340	175	62,7

III.6.14. Perfiles de difusión de los iones plata para los vidrios tratados a distintas temperaturas

Tanto la concentración de plata en la superficie del vidrio como el intervalo de difusión de la plata varían según la temperatura y el tipo de vidrio. Curiosamente, se detecta más plata en la superficie a bajas temperaturas (545 °C) para los vidrios CDM y CRS, mientras que a la temperatura más alta se observa menos plata pero un intervalo de difusión más amplio.

Para observar la tendencia de área de difusión a crecer o disminuir con la temperatura y el valor colorimétrico b^* , se ha representado la siguiente Fig. III.6.15.

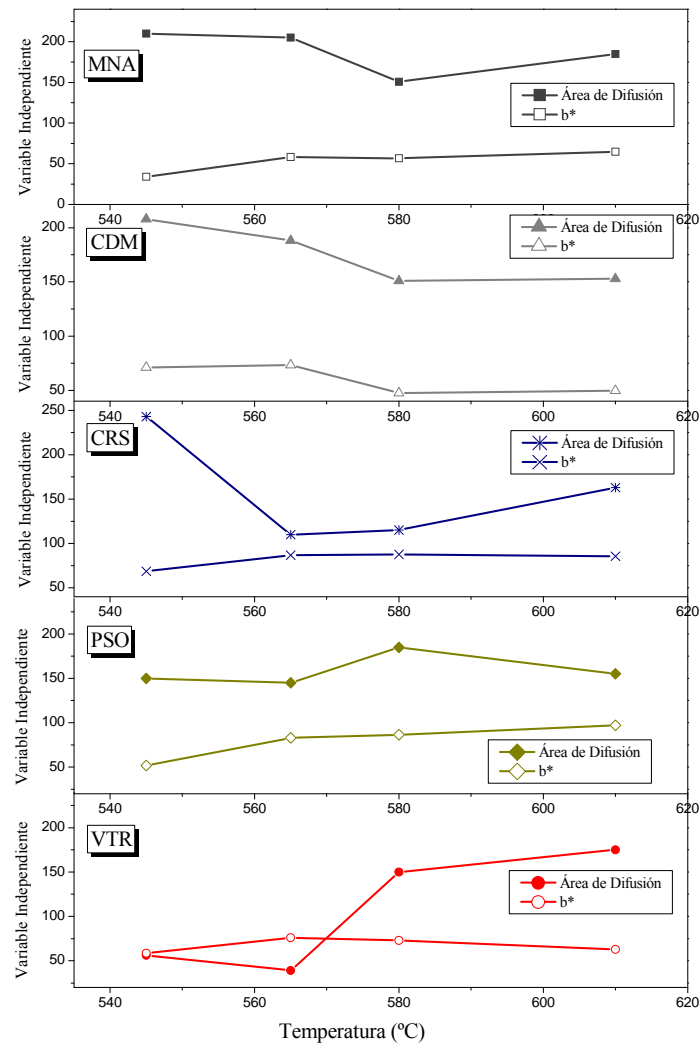


Fig. III.6.15. Representación del área de difusión de la plata y de la variable colorimétrica b^* frente a la temperatura.

En esta Fig. III.6.15. se puede observar que para el vidrio CDM existe una correlación entre el área de difusión, el valor de b^* y la temperatura. Esto indica que, primero, el área de difusión refleja formación de partículas coloidales responsables del color y, segundo, que la mayoría de la plata iónica se ha transformado a plata metálica. Además, a 580 °C se estabiliza, obteniendo el máximo valor de b^* para temperaturas en torno a 545 °C.

Para el vidrio CRS, con el aumento de temperatura hasta 565 °C, disminuye drásticamente el área de difusión mientras que aumenta ligeramente el valor de b^* . En este intervalo se forma un mayor número de partículas menores de 10 nm, como se observó en las micrografías MET, provocando un incremento en el color a la vez que se localizan más próximas de la superficie. A partir de 565 °C, el color se estabiliza y aumenta ligeramente el

área de difusión, probablemente debido a un aumento de la movilidad de ion plata con la temperatura.

Para el vidrio MNA, en el intervalo entre 545 y 565 °C aumenta levemente b^* mientras que el área de difusión se mantiene constante, del mismo modo que ocurre para el vidrio CRS. Este aumento de color va unido a un mayor número de partículas menores de 10 nm observadas en MET. A partir de 565 °C, el color se estabiliza pero disminuye el área de difusión hasta que el vidrio es tratado a 580 °C. Posteriormente, el color sigue estable con un ligero aumento del área de difusión, probablemente debido a un aumento de iones plata difundidos.

Por otro lado, el vidrio VTR experimenta un crecimiento del área con la temperatura, al mismo tiempo que b^* disminuye, es decir, que cuanto mayor sea la temperatura para este vidrio, más movilidad alcanza el ion plata y abarca mayores áreas de difusión y, por lo tanto, las partículas coloidales tendrán tendencia a formar aglomerados cada vez más grandes, disminuyendo el color y como consecuencia el valor de b^* .

Finalmente, el vidrio PSO hasta 565 °C aumenta el valor de b^* pero el área de difusión permanece constante. A partir de esta temperatura, el color se estabiliza mientras que el área de difusión aumenta, esto debe ir unido a un mayor número de iones plata difundidos en el interior del vidrio.

III.6.2.V. Espectroscopía Raman

Como en los anteriores capítulos, los cambios estructurales producidos por la incorporación de plata en la estructura han sido analizados mediante espectroscopía Raman. Los espectros Raman y las deconvoluciones de los vidrios incoloros base y los tratados a distintas temperaturas se muestran las siguientes Fig. III.6.16. y Fig. III.6.17.

En la Fig. III.6.17. se pueden observar grandes cambios con respecto a los vidrios originales base cuando se incorpora la plata a distintas temperaturas de tratamientos térmico. El cambio más evidente es la aparición, en algunos casos, de la banda asignada en el anterior capítulo a enlaces Ag-O o a nanopartículas de plata en la superficie del vidrio.

Las siguientes Tablas. III.6.6. proporcionan la posición y el área de las bandas obtenidas mediante la Deconvolución de la Fig. III.6.17.

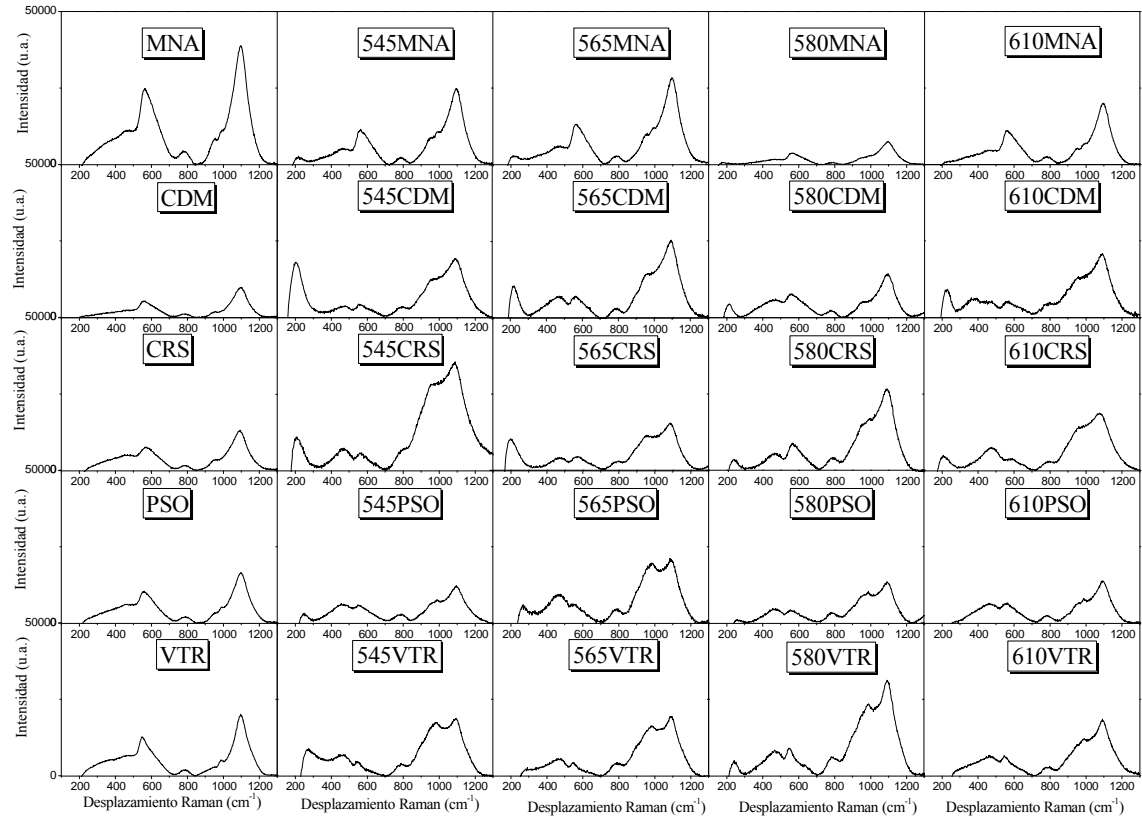


Fig. III.6.16. Espectros Raman para los distintos vidrios de estudio tratados a distintas temperaturas.

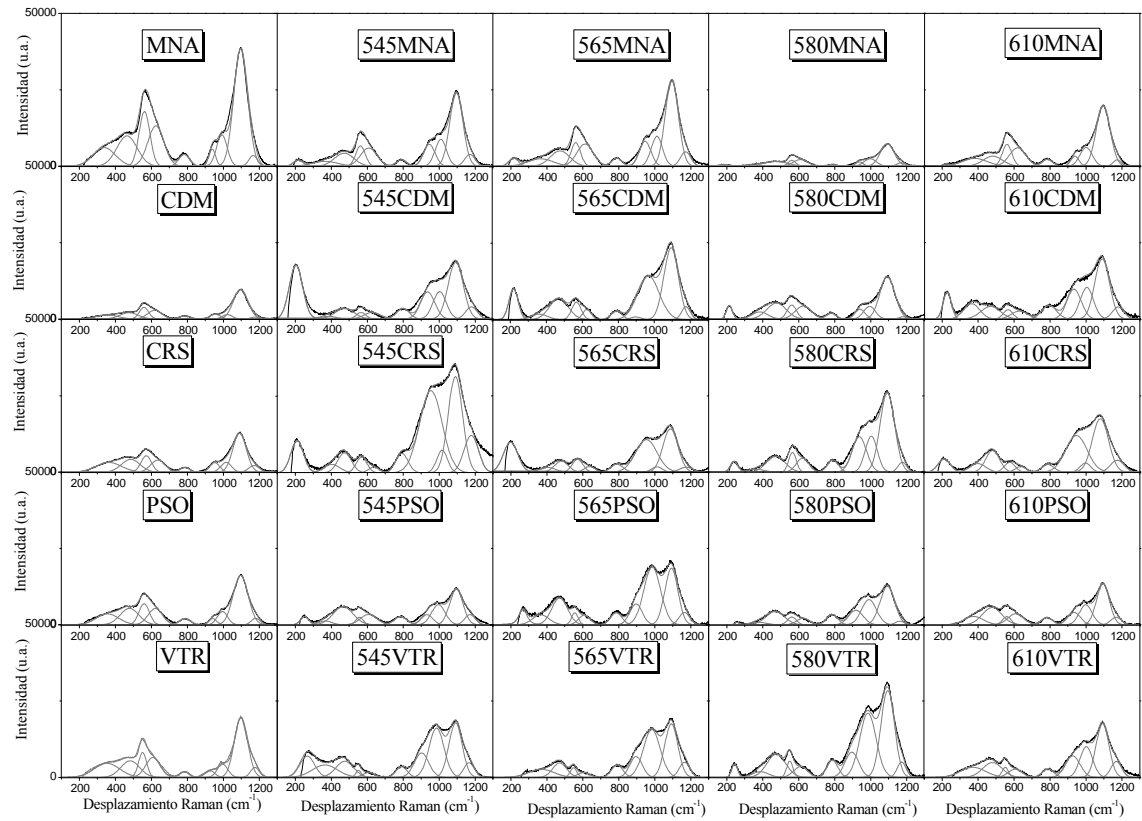


Fig. III.6.17. Espectros de deconvolución Raman para los distintos vidrios de estudio tratados a distintas temperaturas.

Tabla III.6.6. Posición y área de las bandas de Deconvolución de los vidrios incoloros bases y los tratados a distintas temperaturas

T ^a (°C)	0	545	565	580	610	0	545	565	580	610
Asignación	POSICIÓN DE BANDAS (cm ⁻¹)					AREA DE BANDA (%)				
	MNA									
Q ⁴	1166	1170	1171	1170	1173	4	7	8	6	4
Q ³	1097	1096	1095	1093	1090	71	56	56	64	66
Q ²	993	1010	1012	998	1001	15	18	17	19	18
Q ¹	939	946	947	938	939	5	15	15	7	6
Q ⁰	783	791	789	788	786	6	4	4	3	6
Q ⁰ , Q ¹ , & Q ² , Q ³ , Q ⁴ , BAg	626	609	613	610	621	29	34	34	34	34
	562	563	561	562	562	26	22	21	16	23
	465	472	473	474	482	27	29	28	42	22
	338	367	366	346	382	18	14	17	8	22
	0	217	216	180	221	0	6	7	6	1
	CDM									
Q ⁴	1176	1179	1179	1176	1180	3	7	8	5	16
Q ³	1097	1090	1092	1094	1093	74	42	45	47	56
Q ²	1022	1005	1003	969	994	8	20	19	42	13
Q ¹	955	934	936	897	941	9	21	21	1	9
Q ⁰	787	796	799	791	781	6	10	7	4	5
Q ⁰ , Q ¹ , & Q ² , Q ³ , Q ⁴ , BAg	620	631	628	627	626	28	19	26	12	28
	559	567	566	568	562	24	13	15	22	17
	476	470	474	470	477	27	35	49	54	40
	354	365	384	362	385	21	34	10	12	15
	0	229	204	218	215	0	9	28	63	23
	CRS									
Q ⁴	1171	1178	1175	1176	1174	9	13	4	4	8
Q ³	1091	1090	1087	1093	1081	62	32	41	49	43
Q ²	1016	1017	1012	1004	998	13	6	4	19	5
Q ¹	952	954	954	937	947	11	44	45	22	39
Q ⁰	787	793	790	790	789	6	6	6	6	5

III. Resultados y Discusión

Q^0	637	638	638	622	638	21	10	14	26	10
Q^1 & Q^2	572	569	571	566	577	21	26	32	22	18
Q^3	486	474	481	473	481	29	43	36	44	49
Q^4	364	404	404	364	399	30	21	18	7	23
BAg	0	212	241	199	211	0	39	50	11	21

T ^a (°C)	0	545	565	580	610	0	545	565	580	610
	POSICIÓN DE BANDAS (cm ⁻¹)					AREA DE BANDA (%)				
Asignación	PSO									
Q ⁴	1181	1172	1165	1162	1168	5	10	6	3	7
Q ³	1097	1096	1093	1093	1094	70	44	33	43	48
Q ²	996	996	986	991	999	13	26	43	29	23
Q ¹	942	933	896	919	934	5	11	12	16	14
Q ⁰	788	786	786	786	784	6	10	6	9	7
Q ⁰ , Q ¹ , & Q ² , Q ³ , Q ⁴ , BAg	622	608	609	625	610	23	27	14	19	23
	560	557	556	563	560	22	9	10	16	10
	479	466	472	469	479	30	57	54	56	45
	356	366	367	375	377	24	8	21	9	22
	0	252	268	258	0	0	10	17	3	0
VVTR										
Q ⁴	1176	1166	1166	1172	1169	8	7	8	5	10
Q ³	1099	1091	1092	1095	1092	69	40	34	40	41
Q ²	997	986	984	985	1002	12	34	39	37	24
Q ¹	925	902	896	896	927	6	14	13	12	19
Q ⁰	784	791	791	788	790	5	4	7	7	6
Q ⁰ , Q ¹ , & Q ² , Q ³ , Q ⁴ , BAg	609	609	606	611	607	25	25	11	19	16
	552	552	549	551	552	17	8	12	13	9
	483	476	472	476	480	27	54	38	56	40
	353	365	369	387	372	31	13	39	12	35
	0	0	244	0	277	0	6	0	9	0

Para cuantificar estos cambios, en la Fig. III.6.18. se presenta un análisis de las unidades estructurales Q, siguiendo la teoría de Colombari, de la polimerización de la red vítrea, como se ha efectuado en anteriores casos.

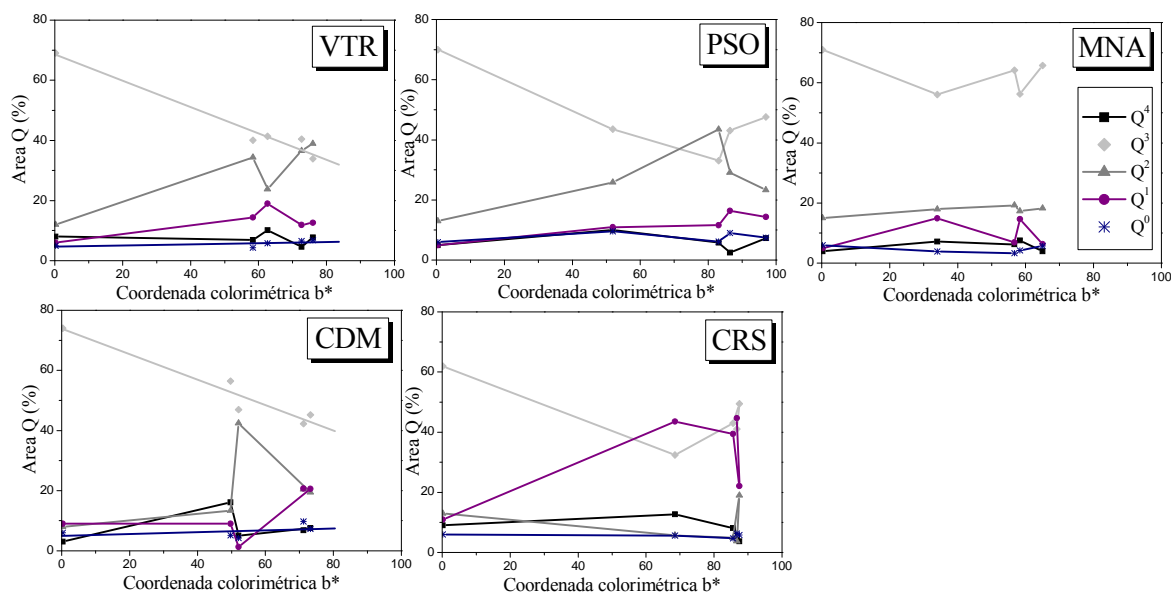


Fig. III.6.18. Representación de las áreas de deconvolución Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 y Q^0 frente a la coordenada colorimétrica b^* .

En esta Fig. III.6.18. se puede valorar que, con la variación de la temperatura del tratamiento térmico, se ha obtenido un color con un b^* alto y con un amplio intervalo, para los vidrios PSO, seguido de CRS, y con menor b^* para MNA.

De manera global, se observa claramente una disminución progresiva de las unidades Q^3 con el valor de b^* , a excepción del vidrio MNA que disminuye hasta valores de b^* entorno a 30 y luego permanece constante. Además, es este vidrio en el que se han conseguido los valores de b^* más bajos y es en el que menos se aprecia una variación de las unidades Q con la incorporación de plata. Por otro lado, también se pueden considerar constantes las unidades Q^4 y Q^0 en todos los casos.

Para los vidrios VTR, PSO y CDM se observa que, con la disminución de Q^3 , aumenta Q^2 y en menor medida Q^1 . Además, para el vidrio PSO a partir de b^* igual a 80 llega a invertirse la situación, es decir, comienzan a disminuir Q^2 y a aumentar Q^3 . En el vidrio CRS, Q^2 disminuye ligeramente, mientras que las unidades Q^1 crecen con la disminución de las Q^3 .

Como se indicó en el apartado de RMN de estos vidrios, éstos presentan en su mayoría unidades Q^2 que con el incremento de la temperatura y de la incorporación de plata sigue aumentando con la rotura de unidades Q^3 , salvo para el caso del vidrio CRS, en el que existe un evidente aumento de unidades Q^1 originado por la rotura de las unidades Q^2 y Q^3 . En la composición química de este vidrio se destacó que no contenía ningún componente reductor, sin embargo poseía una elevada cantidad de óxido de hierro, y que los vidrios VTR, PSO y CDM

eran característicos por sus contenidos en óxidos de arsénico y antimonio. Así observamos en la Figura anterior que la rotura de la red es distinta para estos vidrios según el contenido de cada óxido en la red vítrea.

Para conocer la despolimerización de la estructura vítrea producida la difusión de los iones plata durante temperatura de tratamiento, en estos vidrios se ha efectuado la determinación del índice de polimerización (IP) a partir de la relación de las áreas Q y Q' obtenidas en los espectros de Deconvolución y siguiendo el proceso desarrollado por Colomban.

En la Fig. III.6.19. se representa para cada grupo de vidrios el IP frente la coordenada colorimétrica b^* .

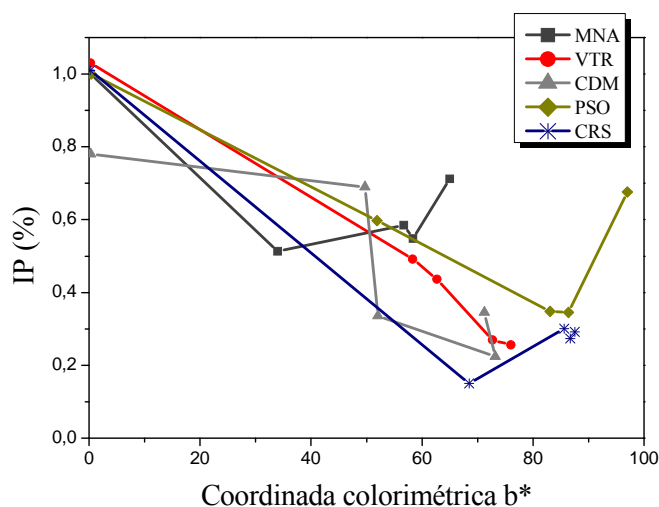


Fig. III.98 Representación para cada grupo de vidrios el IP frente la coordenada colorimétrica b^* .

Como ya se indicó, el vidrio CDM es el más despolimerizado de todos, ya que el contenido en óxidos alcalinos es superior al resto, lo que da lugar a una estructura con mayor número de oxígenos puentes. Sin embargo, esta despolimerización no decae hasta que no llega a valores de b^* igual a 50. Por otro lado, la despolimerización del vidrio MNA disminuye bruscamente hasta b^* igual a 30 para comenzar a polimerizar ligeramente la estructura del vidrio. Lo mismo ocurre para los vidrios CRS y PSO a valores de b^* más altos, 70 y 80, respectivamente. El vidrio VTR presenta una gran despolimerización en todo el intervalo de b^* . Es decir, para algunos de ellos (MNA, PSO y CRS) existe una tendencia a aumentar el IP a valores altos de b^* . Estos valores de b^* se han obtenido por un incremento de la temperatura, por tanto, en la Fig. III.6.20. se representa para cada grupo de vidrios el IP frente a la temperatura (a) y de (b^*).

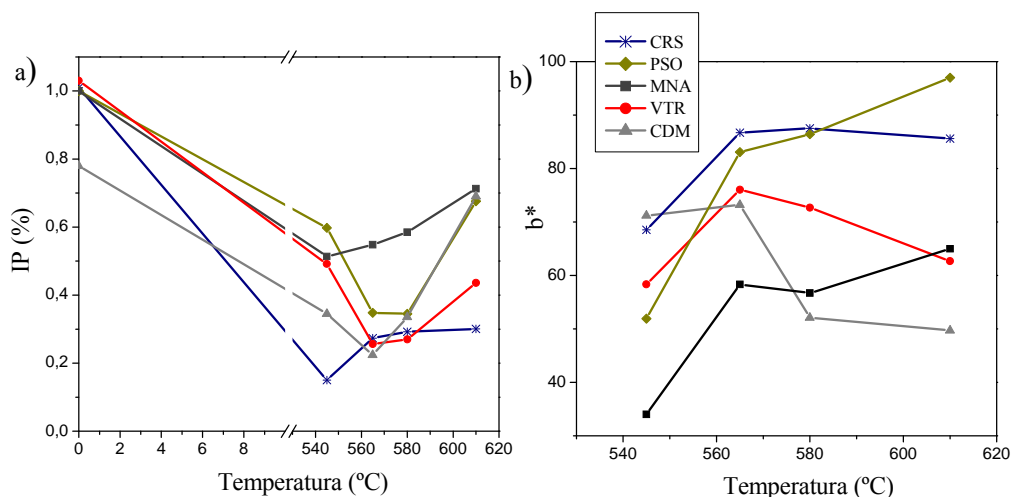


Fig. III.6.20. Representación para cada grupo de vidrios el IP frente a la temperatura.

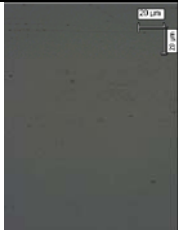

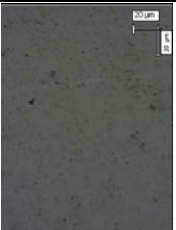
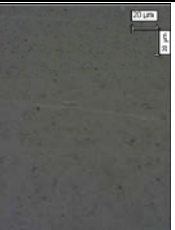
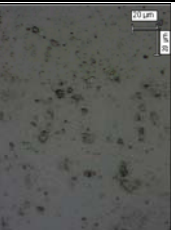

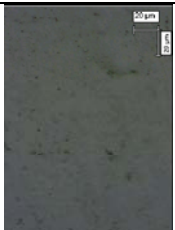
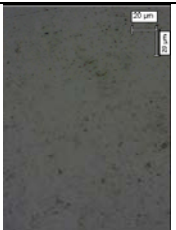


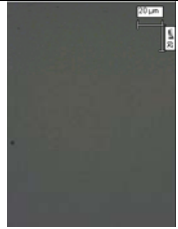
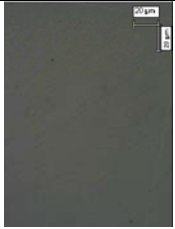
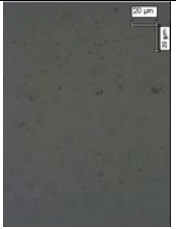
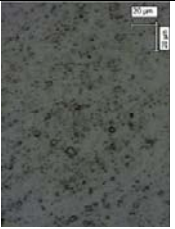

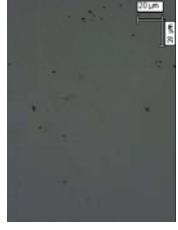
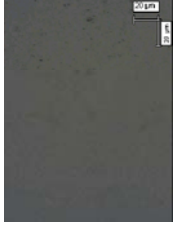



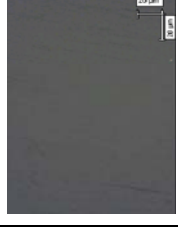



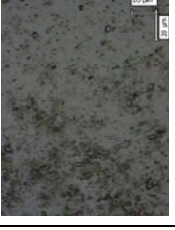
Según se observa en esta Fig. III.6.20. (a), para la primera temperatura de tratamiento, 545 °C, el IP del vidrio disminuye respecto al vidrio sin tratar (vidrio incoloro base), por lo que esta disminución tiene que ser debida al proceso de difusión de la plata y de los iones alcalinos que tiene lugar a dicha temperatura. Sin embargo, para temperaturas superiores a 545 °C, se observa la tendencia contraria. Así, a partir de 545 °C para el vidrio CRS aumenta el IP hasta llegar a los 565 °C y después permanece constante. Un comportamiento similar se observa con el valor de b^* para este vidrio. Por otro lado, para el vidrio MNA el valor de IP aumenta progresivamente a partir de 545 °C y, de la misma manera (Fig. III.6.20. (b)) el valor de b^* también aumenta. Para los vidrios PSO, VTR y CDM los valores de IP continúan disminuyendo hasta los 565 °C y luego existe un ligero aumento en los tres vidrios. El comportamiento de b^* de estos últimos vidrios, con la temperatura, es distinto; únicamente para el vidrio PSO b^* aumenta con la temperatura, mientras que para los vidrios VTR y CDM b^* disminuye. Como se ha observado en los capítulos anteriores, un aumento de b^* en el color del vidrio significa una superficie más despolimerizada y un IP bajo, por lo tanto, en este caso donde los vidrios intensifican el color en unos casos y en otros no, según la Fig. III.6.20. se puede concluir que la temperatura en los vidrios VTR y CDM contribuye a aumentar la despolimerización en la superficie del vidrio, ya que b^* disminuye cuando el IP aumenta. Estos vidrios presentan una cierta cantidad de Sb_2O_3 dentro de su composición química, cantidad que aunque pequeña es efectiva para reducir a la plata dentro del intervalo 545-565 °C. A partir de este intervalo de temperaturas, se debe de haber oxidado todo a Sb_2O_5 y la plata iónica restante utiliza otros medios de reducción como la existencia de oxígeno no puente en la estructura.

III.6.2.IV. Morfología de la superficie del vidrio

Con objeto de estudiar la agresión de la temperatura y de la incorporación de plata en la superficie examinada en el anterior apartado, se ha investigado la morfología de la superficie a

escala microscópica mediante un microscopio óptico de reflexión con un objetivo de magnificación 20x. Las fotografías obtenidas se han registrado en la Tabla III.6.7.

Tabla III.6.7. Observación de la superficie de los vidrios tratados a 545, 565, 580 y 610 °C mediante microscopio óptico de reflexión.

	Incoloro	545 °C	565 °C	580 °C	610 °C
MNA					
CDM					
PSO					
CRS					
VTR					

Se observa en esta Tabla III.6.7. la degradación de la superficie al incrementar la temperatura del tratamiento térmico mediante la aparición de pequeñas rugosidades que se van intensificando según el tipo de vidrio. Inicialmente los vidrios incoloros muestran pequeñas imperfecciones inherentes del propio vidrio y, al llevar a cabo el tratamiento térmico para conseguir la difusión de la plata y de los iones alcalinos, se observa una gran degradación para el vidrio PSO, seguido de vidrio VTR, mientras que el vidrio CRS es el que menos deterioro

presenta. Como se ha observado con el cálculo del IP de estos vidrios, el vidrio CRS tiende a polimerizar la estructura del vidrio con la temperatura, y los vidrios PSO y VTR lo hacen a partir de 565 °C.

Por otro lado, todos los vidrios a 610 °C han incrementado la rugosidad en su superficie. A esta temperatura se ha superado la temperatura de reblandecimiento (T_R) de todos ellos.

III.6.2.V. Conclusiones sobre la temperatura de permanencia en la coloración Amarillo de Plata

De manera global, se puede concluir que la formación, agregación y distribución de las partículas coloidales depende de la variable temperatura. Por otra parte, como la composición de los vidrios es distinta, y es otro factor dependiente del color como se observó en el capítulo anterior, la evolución es diferente para cada vidrio. En cambio, con el aumento de la temperatura de permanencia todos tienden hacia coloraciones amarillo rojizas. Únicamente, CRS y VTR disminuyen el color a alta temperatura, causado por el cambio de forma de las partículas coloidales, pasando de ser de morfología esférica a cristales cúbicos, demostrando que bajo esta forma la coloración disminuye, como también se observó en el capítulo de los óxidos. También se vuelve a confirmar, tanto por la ecuación de Doyle como por MET, que las coloraciones rojizas se caracterizan por presentar tamaños de partículas menores que las observadas en las coloraciones amarillo verdosas.

Los perfiles de difusión han mostrado que a 545 °C la mayoría de plata se encuentra en la superficie y la difusión es muy corta. A medida que la temperatura aumenta este gradiente va alargándose en profundidad hacia el interior del vidrio. Probablemente un segundo gradiente de partículas coloidales comience desde la superficie, de ahí el aumento de color con la temperatura.

Los cambios estructurales provocados por la difusión de plata implican despolimerización superficial en todos los casos, pero a alta temperatura el IP aumenta mostrando una ligera polimerización para MNA, PSO y CRS.

Por último, la elevada temperatura y la difusión de plata provocan la degradación de la superficie aumentando su rugosidad.

III.7. Estudio de la influencia del tipo de ligante en la coloración Amarillo de Plata

III.7. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TIPO DE LIGANTE EN LA COLORACIÓN AMARILLO DE PLATA.

Como se ha comentado en el capítulo de la Introducción, los componentes que utilizaban los vidrieros para obtener en color amarillo de plata en los vidrios (formándose así nanopartículas de plata en la estructura vítrea) eran muy variados y ayudaban a enriquecer la composición colorimétrica en el trabajo final. Es bien conocido que se empleaba una amplia diversidad de ligantes (sólidos o líquidos) de origen orgánico que se encontraban en la vida cotidiana de la época, tales como el vinagre de vino, el espíritu del vino o el etanol, clara de huevo y, probablemente en los últimos tiempos, el almidón de la patata. En los apartados anteriores, se ha empleado únicamente la goma arábiga (también utilizada en la antigüedad) como ligante principal, sin embargo, en este apartado se ha realizado un estudio de los distintos ligantes empleados en la Edad Media para observar el papel que desempeñan en los procesos de intercambio iónico para la formación de dichas nanopartículas de plata, origen del color amarillo de plata en las vidrieras medievales.

III.7.1. FORMULACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS BARBOTINAS

Como en anteriores capítulos, se han efectuado distintas composiciones manteniendo la relación 1:3 de AgNO_3 /caolín constante. Estas composiciones están registradas en la Tabla III.7.1. Se han considerado ligantes los compuestos sólidos (el almidón: AL y la clara de huevo: CH) pero que han sido diluidos en agua destilada, y diluyentes los líquidos (la goma arábiga: GA, el vinagre de vino: VV y el etanol: ET). La denominación de los vidrios pintados obtenidos también se recoge en dicha Tabla.

Tabla III.7.1. Composición de las distintas barbotinas preparadas con una relación 1:3 AgNO_3 /caolín y variando el porcentaje del diluyente utilizado, así como la denominación de los vidrios pintados.

Tipo de Ligante	AgNO_3 (%)	Caolín (%)	Ligante (%)	Vidrios Pintados
VV	15	45	40	VVV40
	14	41	45	VVV45
	11	33	56	VVV55
	9	28	63	VVV65
	8	23	70	VVV70
	6	17	77	VVV75
	3	8	89	VVV90
ET	11	33	56	VET56
	9	28	63	VET65
	8	23	70	VET70
	6	17	77	VET75
	3	10	87	VET90

AL + H ₂ O	12	35	53	VAL55
	8	25	67	VAL65
	7	19	74	VAL75
	5	17	78	VAL80
	4	12	84	VAL85
	3	8	89	VAL90
CH + H ₂ O	12	35	53	VCH55
	9	28	63	VCH65
	8	25	67	VCH70
	7	19	74	VCH75
	5	17	78	VCH80
	3	8	89	VCH90
GA	46	38	15	VGA40
	34	55	11	VGA55
	30	65	10	VGA55
	26	71	9	VGA65
	21	85	7	VGA70
	14	82	5	VGA85

Después de la preparación de las barbotinas y extenderlas sobre la superficie mediante un pincel, se sometieron a un tratamiento térmico a 580 °C durante dos horas, para posteriormente proceder a la caracterización de las piezas de vidrio. El vidrio empleado en todo este apartado ha sido el VMNA (Tabla II.1).

III.7.2. CARACTERIZACIÓN DEL COLOR AMARILLO DE PLATA EN VIDRIOS PINTADOS CON DISTINTOS TIPOS DE LIGANTES

III.7.2.I. Espectroscopía UV-Vis

Todos los vidrios presentan una coloración amarilla después del tratamiento térmico, que demuestra que los procesos de intercambio iónico entre los iones plata y los alcalinos, así como la difusión y formación de nanopátículas coloidales de plata han tenido lugar. Del mismo modo que en apartados anteriores, este evidente cambio de color ha sido analizado por espectroscopía UV-Vis.

La Fig. III.7.1. presenta los espectros de absorbancia, en la zona de la luz visible, de los vidrios tratados y pintados con diferentes composiciones en las que se han empleado los distintos tipos de aglomerantes: vinagre de vino (VV), Etanol (ET), Almidón de patata (AL), clara de huevo (CH) y goma arábiga (GA). Los vidrios pintados con estos ligantes se han asignado con una V delante de dichas siglas (VVV, VET, etc).

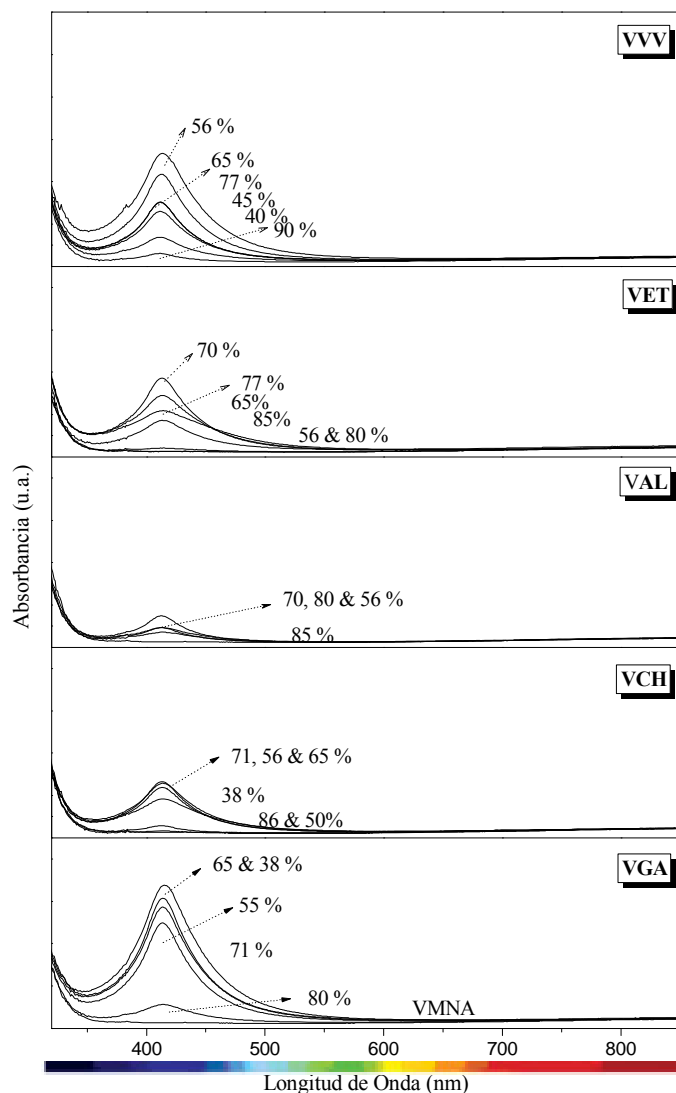


Fig. III.7.1. Espectros de absorbancia para los distintos vidrios de estudio tratados y pintados con distintos ligantes (vinagre de vino (VV), Etanol (ET), Almidón de patata (AL), clara de huevo (CH) y goma arábica (GA)) y proporciones.

Los espectros muestran una única banda en torno a 420 nm, típica de la presencia de nanopartículas de plata de forma esférica inmersas en la red vítrea, con una intensidad y anchura variables, en función de la composición y del tipo de ligante utilizado. De acuerdo con esto, y que la coloración observada en el vidrio depende del tamaño, forma y concentración de las nanopartículas de plata, se puede predecir que la goma arábica (GA) sería la que presentara una mayor concentración y aglomeración de las partículas debido a la anchura e intensidad de su banda y como consecuencia, un colorido mayor, a diferencia del almidón (AL), que por la menor intensidad de sus bandas, se predice que estos vidrios son los de menor colorido.

La determinación de la anchura a mitad de altura (FWHM) de cada banda y la posición han servido para aplicar la ecuación de Doyle y prever el tamaño de partícula del plasmon superficial de resonancia producida por las nanopartículas de plata, siempre teniendo en cuenta

que esta ecuación tiene una serie de limitaciones ya explicadas en el Apartado III.1. En la Tabla III.7.2. se muestran todos estos valores.

Tabla III.7.2. Datos del radio medio R del plasmon superficial de resonancia producida por las nanopartículas de plata según la ecuación de Doyle.

Vidrios Pintados	Ec. Doyle		
	FWHM (nm)	λ (nm)	R (nm)
VVV40	56	411	2,23
VVV45	62	412	2,02
VVV55	90	413	1,40
VVV65	72	413	1,75
VVV70	60	412	2,09
VVV90	40	412	3,13
VET56	0	0	0,00
VET65	99	413	1,27
VET70	80	413	1,57
VET75	69	412	1,82
VET80	70	412	1,79
VET90	0	0	0
VAL40	54	412	2,32
VAL55	56	412	2,24
VAL65	55	412	2,28
VAL70	58	412	2,16
VAL85	56	412	2,24
VCH40	69	412	1,82
VCH50	63	413	2,00
VCH55	57	413	2,21
VCH65	67	413	1,88
VCH70	60	412	2,09
VCH85	77	413	1,63
VGA40	59	415	2,17
VGA55	62	417	2,07
VGA65	56	415	2,26
VGA70	54	415	2,35
VGA85	60	414	2,12

Esta tabla muestra FWHM variados comprendidos entre 54-84 nm, y posiciones de banda que tienden hacia mayores longitudes de onda, lo que indica un crecimiento de las partículas de plata, como se observa en el valor de R obtenido. En la siguiente Fig. III.7.2. se presenta la relación FWHM de todos los vidrios frente a R_{Doyle} , donde la disminución de R se relaciona con el aumento del ancho de banda.

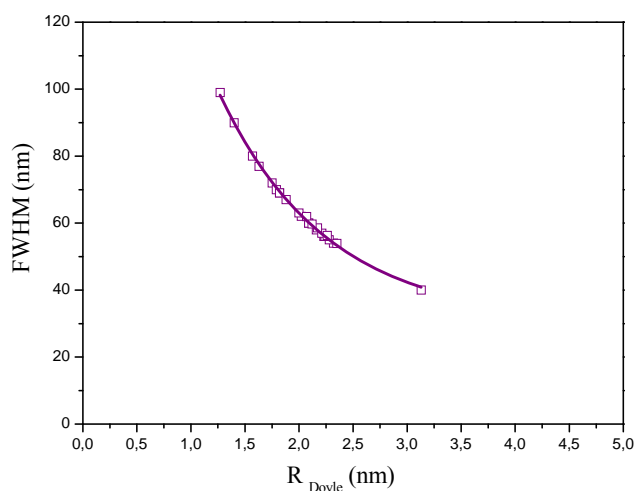


Fig. III.7.2. Representación de FWHM versus el radio medio de las nanopartículas de plata calculadas a partir de la ecuación de Doyle.





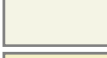










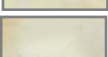
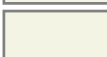







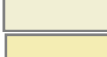
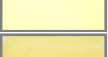
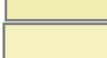
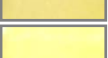
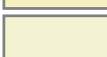
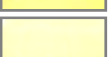

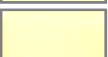







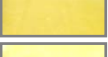


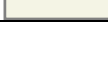
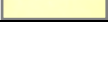


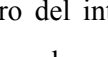
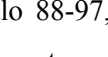
III.7.2.II. Colorimetría

A partir de los espectros obtenidos mediante espectroscopía UV-Vis, se han calculado las coordenadas colorimétricas CIELab.

La Tabla III.7.3. presenta los cálculos obtenidos para los distintos vidrios de estudio tratados y pintados con distintos ligantes (vinagre de vino (VV), Etanol (ET), Almidón de patata (AL), clara de huevo (CH) y goma arábica (GA)) y proporciones.

Tabla III.7.3. Coordenadas colorimétricas CIELab para los distintos vidrios de estudio tratados y pintados con distintos ligantes (vinagre de vino (VV), Etanol (ET), Almidón de patata (AL), clara de huevo (CH) y goma arábica (GA)) y proporciones.

CIELab Coord. Muestras	L*	a*	b*	Simulación Color	Color Experimental
VMNA	97,1	-0,5	0,2		Transparente
VVV40	96,5 ± 1,0	-2,5 ± 0,2	6,6 ± 3,4		
VVV45	95,8 ± 0,4	-4,2 ± 0,5	13,7 ± 2,9		
VVV55	93,9 ± 1,0	-6,0 ± 1,1	26,3 ± 6,4		
VVV65	94,8 ± 0,3	-6,3 ± 0,4	22,9 ± 2,4		
VVV70	95,9 ± 0,1	-4,8 ± 0,2	15,1 ± 1,1		
VVV75	95,8 ± 0,5	-4,9 ± 0,8	15,0 ± 3,7		

VVV90	97,4 ± 0,2	-1,2 ± 0,1	1,8 ± 0,2		
VET55	97,3 ± 0,1	-0,5 ± 0,1	0,1 ± 0,1		
VET65	96,2 ± 0,4	-2,1 ± 0,5	7,2 ± 0,1		
VET70	94,9 ± 2,7	-4,5 ± 0,1	18,5 ± 0,5		
VET75	95,8 ± 1,4	-4,9 ± 1,2	15,0 ± 7,2		
VET80	97,2 ± 0,1	-0,9 ± 0,2	1,4 ± 0,8		
VET90	97,2 ± 2,4	-0,6 ± 0,4	0,4 ± 0,1		
VAL40	96,8 ± 0,5	-1,9 ± 1,2	4,8 ± 4,7		
VAL55	96,7 ± 2,4	-3,3 ± 1,1	7,9 ± 4,0		
VAL65	96,9 ± 0,3	-2,6 ± 0,8	6,2 ± 2,6		
VAL70	96,7 ± 0,5	-2,9 ± 0,3	7,3 ± 4,0		
VAL80	97,1 ± 0,1	-1,8 ± 0,2	3,9 ± 0,6		
VAL85	96,5 ± 0,3	-2,3 ± 0,7	6,8 ± 3,2		
VCH40	94,7 ± 0,2	-3,4 ± 0,8	11,9 ± 1,9		
VCH50	92,6 ± 0,1	-2,9 ± 0,1	26,6 ± 0,4		
VCH55	95,2 ± 0,7	-6,1 ± 0,9	21,8 ± 0,5		
VCH65	95,6 ± 0,8	-4,4 ± 1,7	14,6 ± 7,6		
VCH70	95,9 ± 0,3	-4,5 ± 0,9	13,6 ± 3,4		
VCH85	97,3 ± 0,1	-1,1 ± 0,5	1,5 ± 1,2		
VGA40	92,1 ± 1,1	-7,5 ± 0,5	40,3 ± 6,9		
VGA55	89,0 ± 0,8	-5,4 ± 1,2	56,7 ± 5,5		
VGA65	92,9 ± 1,2	-7,4 ± 0,7	35,4 ± 8,5		
VGA70	93,9 ± 0,9	-7,1 ± 0,9	29,2 ± 6,7		
VGA85	96,5 ± 0,7	-2,1 ± 1,1	5,8 ± 4,3		

La Tabla III.7.3. muestra que la coordenada L^* está dentro del intervalo 88-97, que corresponde a un valor de luminosidad elevado. La coordenada de color a^* presenta valores negativos mientras que la b^* son positivos, esto indica que los valores obtenidos se encuentran en la región verde-amarillo del espacio de color CIELab. Los valores máximos han sido obtenidos para el goma arábica (GA) y los mínimos para el almidón (AL), tal y como observó a partir de los espectros de absorbanc

Para visualizar la tendencia de la coloración de estos vidrios se representa en la Fig. III.7.3. la relación entre la coordenada colorimétrica L^* y la suma de a^* y b^* , mientras que en el diagrama de color a^*-b^* y L^* (Fig. III.7.4.) se muestra la ubicación orientativa del color de estos vidrios dentro del sistema CIELab.

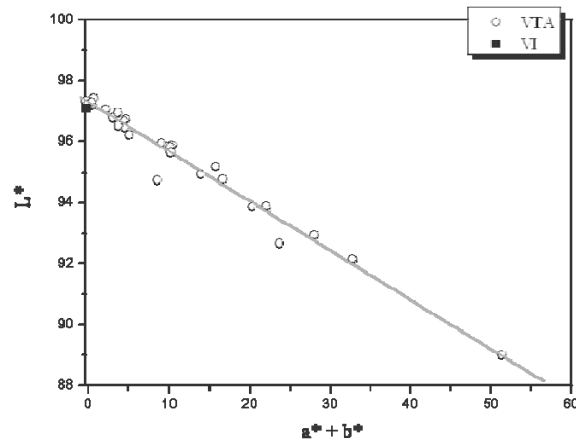


Fig. III.7.3. Representación de L^* frente a a^*+b^* de los vidrios tratados.

La claridad de las muestras disminuye a medida que aumenta la tendencia hacia la región verde-amarillo.

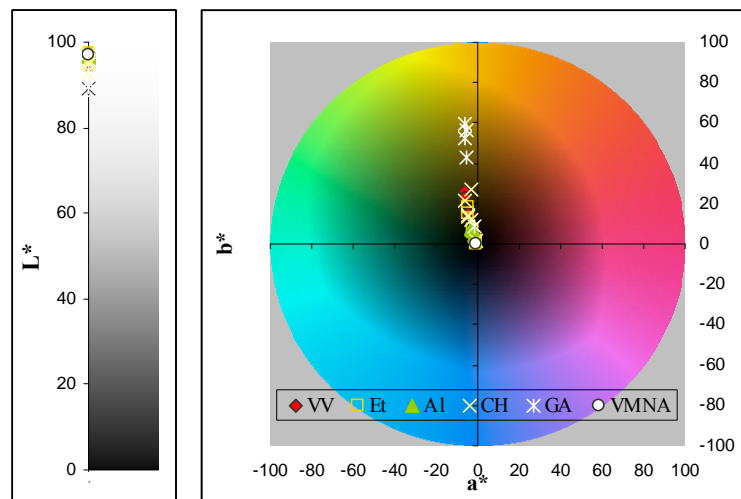


Fig. III.7.4. Simulación del color en el espacio CIELab obtenido para los vidrios pintados con los ligantes.

Una ampliación de la zona donde se localizan la mayoría de los vidrios se muestra en la siguiente Fig. III.7.5. Aquí se puede observar que todos siguen la misma línea de tendencia

hacia el verde-amarillo, mientras que VGA presenta una línea más pronunciada, de ahí que el color amarillo sea más fuerte.

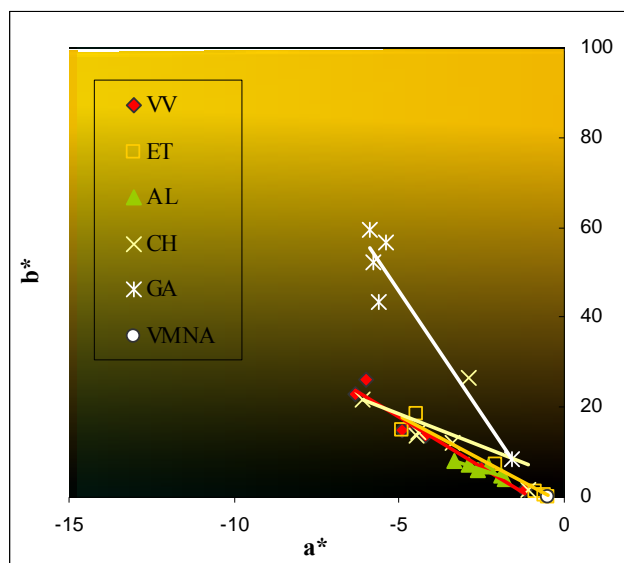


Fig. III.7.5. Ampliación del espacio CIELab donde se localiza el color de la mayoría de los vidrios.

En la Fig. III.7.6. se ha representado las coordenadas colorimétricas a^* y b^* frente (a) FWHM y (b) R_{Doyle} , así determinamos la influencia con el color en la región verde-amarillo del espacio CIELab.

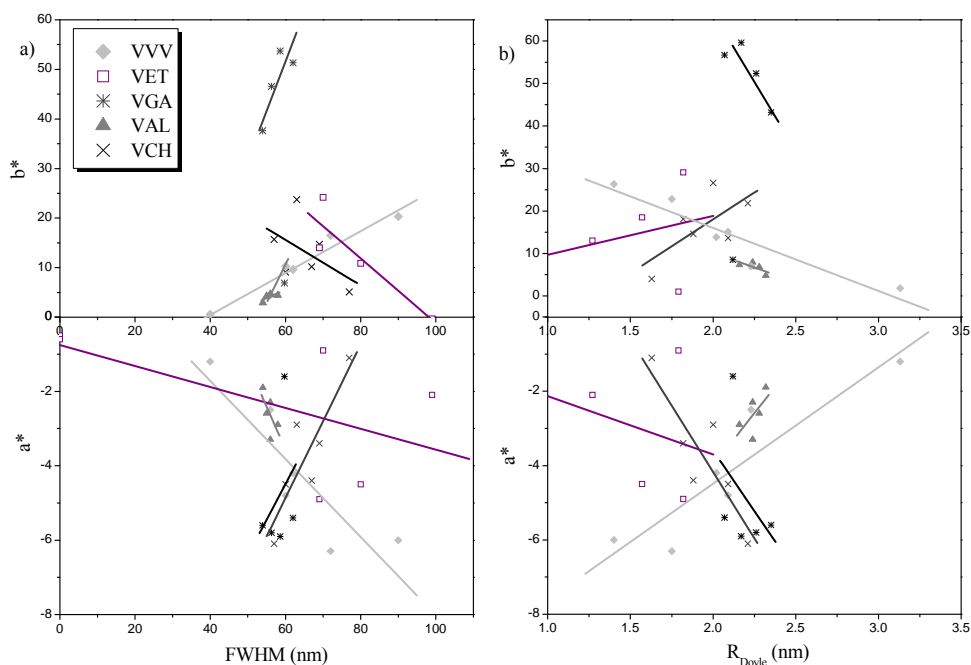


Fig. III.7.6. Representación gráfica las coordenadas colorimétricas a^* y b^* frente (a) FWHM y (b) R_{Doyle} .

En esta Fig. III.7.6., VVV tienden hacia el amarillo con el aumento de b^* y hacia el rojo con la disminución de a^* a medida que FWHM aumenta, lo que implica según Doyle un aumento de las partículas que aumentan con a^* y las disminución de las partículas que aumentan con b^* . Como se observó en capítulos anteriores, el color rojo está dominado por las partículas más pequeñas mientras que el verde por los aglomerados, lo cual nos indica que con VVV se han formando mezcla de ambos.

VET disminuye a^* hacia valores más negativos y b^* con FWHM al mismo tiempo que aumentan el tamaño de las partículas.

VGA, VAL y VCH tienden hacia el amarillo verde, con el aumento de a^* y b^* con FWHM, que indica una disminución del tamaño de partícula.

Por último, en la Fig.III.7.8. se muestra la variación de las coordenadas colorimétricas a^* y b^* en función de la concentración de ligante.

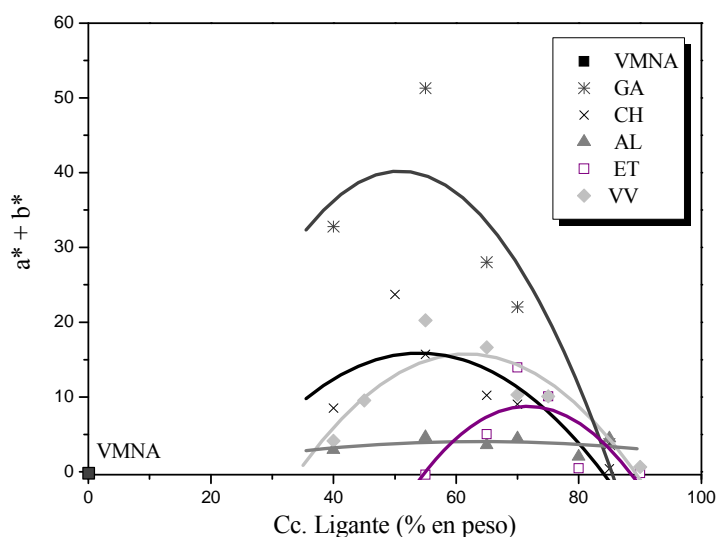


Fig. III.7.8. Representación gráfica del ancho de banda a mitad de altura (FWHM) versus la suma de las coordenadas colorimétricas a^* y b^* .

En todos los casos se observa un máximo en el que se obtiene el color más fuerte y, a partir de aquí, al añadir más ligante el color comienza a disminuir hasta llegar a cero. Es con la goma arábiga, como se ha estado indicando previamente, el ligante que da un mayor color amarillo a los vidrios, además de abarcar una mayor área debajo de la curva para las mismas concentraciones que el resto de ligantes. Los vidrios pintados con almidón (VAL) permanecen prácticamente constantes en todo el intervalo de concentración del ligante y proporciona poco color a los vidrios, debido probablemente a este motivo, en los tratados medievales no aparece este tipo de ligante. VVV y VCH presentan curvas similares, aunque con la CH se obtienen igual color máximo con menor cantidad. Por último, el etanol al ser un compuesto volátil el área que define su curva es la más pequeña de todas, llegando a colorear con valores de $a^* + b^*$ en

torno a 10. Por un lado, el ligante VV es el que más amplio intervalo de composiciones presenta, confirmando los experimentos de Colomban²⁸⁴ sobre la formación del lustre, donde indica que el ácido acético es el principal responsable de la formación de color en esta coloración. Pero por otra lado, es GA con la que se obtienen las coloraciones de mayor b^* .

III.7.2.III. Análisis térmico TG-ATD

Para entender los procesos físicos-químicos que ocurren en la superficie del vidrio durante el tratamiento térmico, previamente se ha llevado a cabo, un análisis termogravimétrico y diferencial de los ligantes empleados. Para ello se ha realizado un tratamiento térmico igual al de los vidrios pintados (velocidad de calentamiento a 2 °C/min hasta 600 °C) utilizando el equipo ATD-TG.

La Fig. III.9. muestra los resultados.

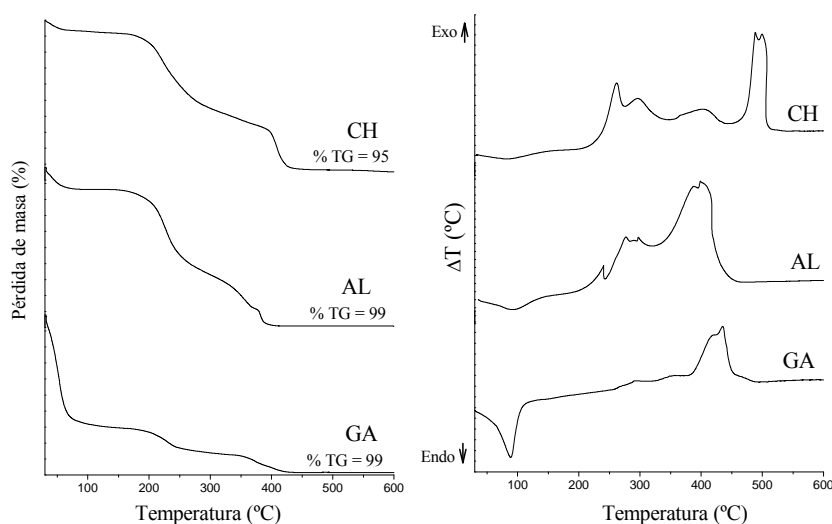


Fig. III.7.9. TG y ATD de los ligante utilizados: clara de huevo (CH), almidón de patata (AL) y goma arábica (GA).

De acuerdo con las pérdidas totales obtenidas observadas en la curva del TG, a temperaturas alrededor de 600 °C, todas ellas se encuentran casi totalmente degradadas. La primera pérdida corresponde a la humedad asociada a los grupos funcionales de la estructura. Esta pérdida es mayor para la goma arábica (30 %) ya que comercialmente se encuentra diluida en agua. Dada la naturaleza orgánica de los tres ligantes de estudio, se observa que las curvas del TG y ATD presentan diferentes pérdidas de masa y distintos picos exotérmicos, respectivamente, debidos a las distintas estructuras moleculares que presentan estos compuestos.

La clara huevo (CH), se desnaturaliza²⁸⁵ completamente a 100 °C, y a partir de esta temperatura se observa el comienzo de la degradación de los compuestos que la constituyen.

El almidón (AL) funde a 236 °C. En la curva del ATD este efecto se observa con un pico endotérmico a dicha temperatura. Un 48 % de pérdida de masa se observa en el TG durante este proceso. A partir, de esta temperatura comienza el proceso de descomposición del almidón²⁸⁶.

La descomposición de la goma arábica (GA) sucede a 400 °C. El pico más característico de los tres compuestos y el único para GA, es el gran efecto exotérmico último, seguido de otro más pequeño, donde se producen los procesos de deshidratación, despolimerización y descomposiciones pirolíticas que resultan de la formación^{286, 287} de H₂O, CO, CH₄ y CO₂. Las pérdidas observadas en la curva TG son debidas a estos procesos.

También se han utilizado como diluyente el vinagre de vino y el etanol, pero como son compuestos muy volátiles (pto. ebullición ETANOL = 79 °C y pto. ebullición AC. ACÉTICO = 118 °C)^{288, 289}, no se ha realizado el análisis térmico.

Después, con la finalidad de reproducir la barbotina según con el proceso experimental y observar los cambios que se producen durante el tratamiento térmico, se prepararon mezclas al 55 % de aglomerante con caolín K1 e inmediatamente fueron analizadas por el equipo TG-ATD, bajo el mismo programa de calentamiento (velocidad de calentamiento a 2 °C/min hasta 600 °C).

La Fig. III.7.10. presenta los resultados del análisis TG-ATD para el caolín K1 y para las mezclas con este caolín y el ligante tipo.

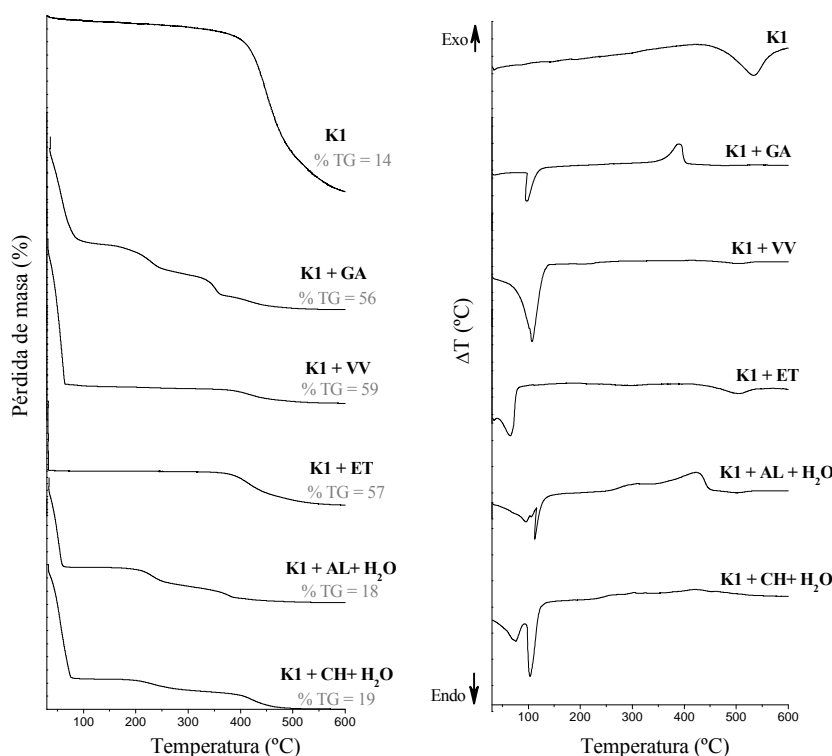


Fig. III.7.10. Análisis térmico TG-ATD para el caolín K1 y los distintos las mezclas realizadas con los distintos ligantes.

En la curva TG del caolín, se observa que la deshidroxilación de las láminas, no se completa a 600 °C, sin embargo, cuando el caolín se mezcla con los ligantes parece que la pérdida ocurre antes y es total a esta temperatura.

Las mezclas preparadas son líquidas para imitar las condiciones experimentales a la hora de preparar la barbotinas, por este motivo, el primer pico endotérmico observado en la curva de ATD corresponde a la deshidratación y equivale a una pérdida de masa en el TG de un 56 % para GA, 59 % para VV, 57 % para el ET, 18 % para AL y un 19 % para el CH, aproximadamente. Para el caso del VV y ET, se observan los picos endotérmicos debido a la deshidratación de la mezcla en la curva de ATD, ya que estos compuestos son muy volátiles, y una única pérdida en el TG debida a la deshidroxilación del caolín. El típico pico endotérmico del caolín que aparece a 550 °C se distingue en la mezcla K1 + VV y K1 + ET hacia 500 °C. Por otro lado, en la Fig. III.7.9., si se comparan estos resultados, la goma arábiga presenta una curva TG-ATD similar. En el caso de K1 + AL y K1 + CH, se observa un segundo pico muy estrecho y endotérmico debido a la deshidratación del agua de preparación de la mezcla, y a partir de 450 °C se pueden considerar degradados. Las pérdidas de masa del TG equivalen a la de los compuestos individuales.

Explicación del color producido por los aglomerantes

Si se tiene en cuenta que las únicas variables que no son modificadas en todo este proceso son el vidrio (VVMA) y el tratamiento térmico (580 °C/2h), se podría decir que el color se ve afectado por la concentración y el tipo de ligante utilizado en cada caso. A partir de la Fig. III.106 se ha observado que la coloración no está en relación con el estado líquido o sólido del ligante pero sí con el tipo que se emplee en la barbotina, ya que se obtienen mejores resultados en la coloración con los ligantes líquidos (GA, ET, VV) que con los sólidos (AL y CH). Es decir, los primeros cambian el color dentro de un intervalo más amplio que los segundos.

De esta manera, se ha observado que la coloración va unida a la naturaleza química del ligante utilizado. Tal y como se indicó en la Introducción, a causa de las diferencias estructurales de cada uno de los ligantes se puede clasificar en dos comportamientos distintos cuando se preparan la barbotinas. Un posible mecanismo podría ser el siguiente. Cuando se mezclan el nitrato de plata con el caolín y el almidón, debido a su gran peso molecular y elevado número de moléculas, puede tener dificultad para difundir entre las partículas que componen el caolín, y acabaría recubriendo toda la superficie externa de ésta, además teniendo en cuenta que con la temperatura forma geles en el que se producen la unión de enlaces de hidrógeno entre la amilosa y la amilopectina, se consigue una estructura más cerrada, en el que se vea reducida la movilidad de plata iónica. A partir de 400 °C se produce la combustión del ligante, como se mostró en el ATD de la Fig. III.7.10., al mismo tiempo que el nitrato de plata

se va reduciéndose a plata metálica por el efecto de la temperatura. Con el aumento de la temperatura y la combustión del ligante, se produce una pequeña concentración de carbón en la superficie del vidrio y como consecuencia una atmósfera reductora, transformando todos los iones plata a plata metálica. La presencia de oxígeno en la atmósfera del horno, da lugar a la siguiente reacción:



A 500 °C, puede darse la difusión de los iones alcalinos de la superficie del vidrio a las láminas del caolín, sin embargo, el Ag₂O no es capaz de difundir y solamente la plata metálica es la responsable del color, por tanto la formación de este compuesto no da color. La escasa coloración obtenida por VCH indica que a altas temperaturas una pequeña cantidad de almidón y de carbón permanece en la superficie del vidrio.

Este mecanismo puede ser aplicado de forma similar a GA, CH, VV y ET, pero como son moléculas de menor tamaño, cuando se prepara la barbotina, éstos pueden quedar retenidas entre los poros o adsorbidas a las partículas del caolín. De esta manera, el oxígeno de la atmósfera del horno difunde con dificultad entre láminas del caolín, y una pequeña concentración de moléculas de ligante comienza a quemarse mientras que el resto se degrada a carbón. El carbón producido impide que desplace el equilibrio de la reacción III.7.1. hacia la formación de Ag₂O, y la plata metálica puede difundir a 600 °C, ya que el vidrio ha alcanzado la temperatura de reblandecimiento donde la estructura vítrea de la superficie se encuentra lo suficientemente abierta y puede producir todos los procesos para que se de la coloración.

III.7.2.IV. Espectroscopía Raman

Mientras tiene lugar el tratamiento térmico, se ha observado que tienen lugar en la superficie del vidrio muchos procesos, al mismo tiempo que los iones plata en mayor o menor medida han difundido hacia el interior y han formado los coloides de plata, observados por la banda a 420 nm en el espectro de absorción. Del mismo modo que en apartados anteriores, se ha realizado un estudio estructural de los vidrios tratados y pintados con distintas composiciones y ligantes. La Fig. III.7.11 muestra el resultado obtenido mediante espectroscopía Raman.

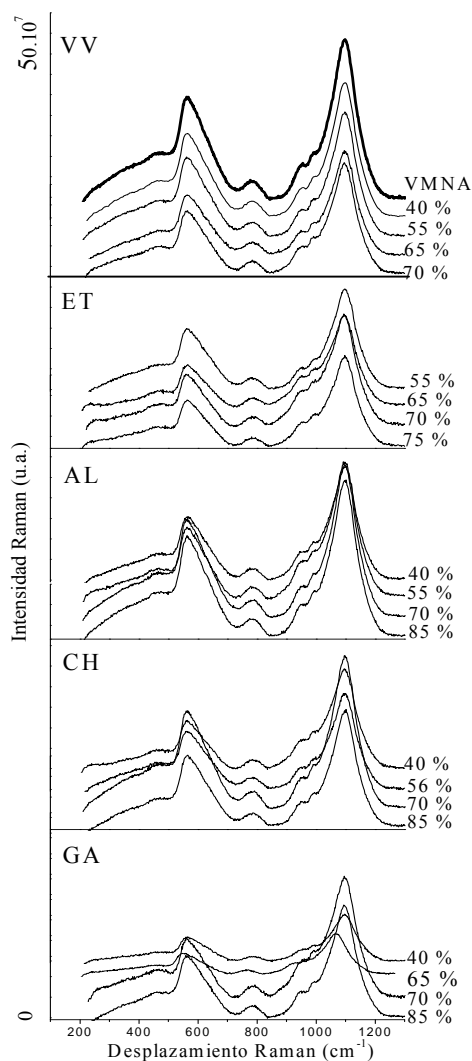


Fig. III.7.11. Espectros Raman para los distintos vidrios de estudio tratados y pintados con distintos ligantes (vinagre de vino (VV), Etanol (ET), Almidón de patata (AL), clara de huevo (CH) y goma arábica (GA)) y proporciones.

Los espectros Raman observados en la Fig. III.7.11. muestra la típica forma de un espectro de vidrio sodocálcico, donde se pueden apreciar las tres bandas más importantes a 1090, 790 y 550 cm^{-1} .

La Fig. III.7.12. muestra el estudio de la deconvolución de las bandas asociadas a las unidades estructurales Q y Q', de acuerdo con la asignación realizada por Colomban para la identificación de vidrios medievales²⁹⁰.

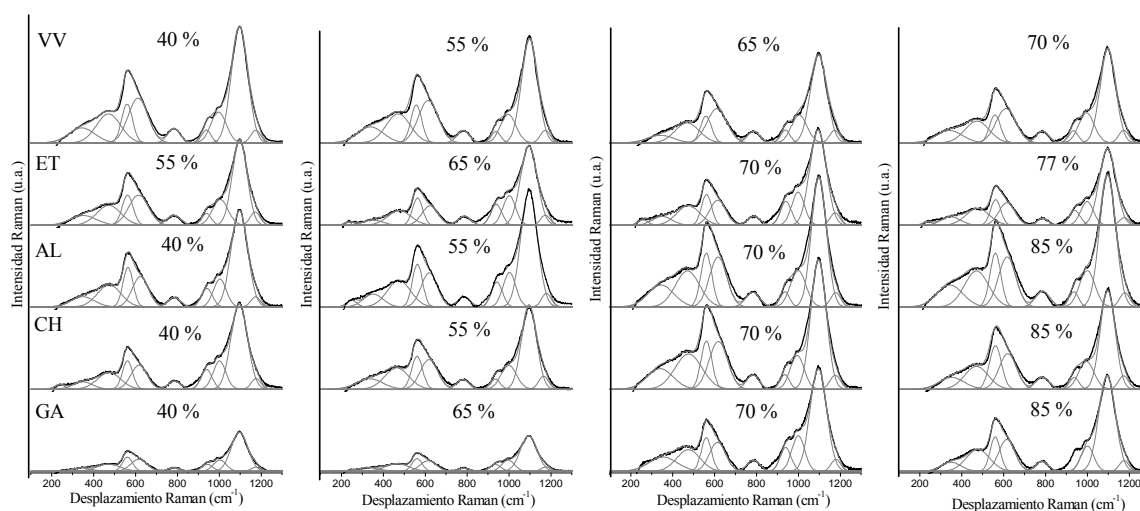


Fig. III.7.12. Deconvoluciones del espectro Raman para los distintos las mezclas realizadas con los distintos ligantes.

A partir de las deconvoluciones se ha determinado el área y la posición de las bandas que caracterizan el espectro de estos vidrios. Los valores de posición y área de banda del vidrio VMNA se muestran en la siguiente Tabla III.7.4., y la de los vidrios pintados en la Tabla III.7.5.

Tabla III.7.4. Posición y área de las bandas obtenidas a partir del espectro de deconvolución del vidrio VMNA.

Asignación	VMNA	
	POSICIÓN DE BANDA (cm ⁻¹)	AREA DE BANDA (%)
Q ⁴	1166	4
Q ³	1097	71
Q ²	993	15
Q ¹	939	5
Q ⁰	783	6
Q ^{0'}	626	29
Q ^{1'} & Q ^{2'}	562	26
Q ^{3'}	465	27
Q ^{4'}	338	18

Tabla III.7.5. Posición y área de las bandas obtenidas a partir del espectro de deconvolución de los vidrios pintados con los ligantes.

Ligante	VVV							
Cc. (%)	40	56	65	70	40	56	65	70
Asignación	POSICIÓN DE BANDA (cm ⁻¹)				AREA DE BANDA (%)			
Q ⁴	1166	1174	1174	1174	4	5	5	6
Q ³	1097	1097	1099	1097	77	72	67	63
Q ²	998	997	997	1005	11	18	18	19
Q ¹	947	938	938	938	8	5	4	5
Q ⁰	783	783	782	787	6	7	6	6
Q ⁰ ,	626	612	615	612	29	37	36	41
Q ^{1'} &Q ^{2'}	562	560	558	560	26	18	17	18
Q ^{3'} ,	465	472	472	470	27	29	29	29
Q ^{4'}	338	344	339	343	18	16	17	12
Ligante	VET							
Cc. (%)	56	65	70	77	56	65	70	77
Asignación	POSICIÓN DE BANDA (cm ⁻¹)				AREA DE BANDA (%)			
Q ⁴	1171	1173	1175	1176	6	4	5	4
Q ³	1097	1095	1094	1097	61	61	63	67
Q ²	1005	1001	999	999	20	18	17	16
Q ¹	940	940	941	940	5	11	11	9
Q ⁰	784	788	788	787	7	5	5	4
Q ⁰ ,	615	623	616	616	36	30	30	31
Q ^{1'} &Q ^{2'}	563	564	562	562	20	27	23	22
Q ^{3'} ,	473	477	475	477	29	33	34	33
Q ^{4'}	351	351	350	349	15	10	13	14
B _{Ag}	0	239	259	241	0	3	4	3
Ligante	VAL							
Cc. (%)	40	55	70	85	40	55	70	85
Asignación	POSICIÓN DE BANDA (cm ⁻¹)				AREA DE BANDA (%)			
Q ⁴	1173	1178	1178	1178	4	4	5	4
Q ³	1096	1096	1099	1097	67	66	65	66
Q ²	1003	1002	999	999	15	15	19	18
Q ¹	941	943	936	936	9	9	5	4
Q ⁰	785	784	783	786	5	4	7	7
Q ⁰ ,	623	619	617	617	30	30	30	30
Q ^{1'} &Q ^{2'}	564	563	561	561	24	23	20	20
Q ^{3'} ,	475	475	471	471	31	33	30	30
Q ^{4'}	348	352	344	344	15	14	20	20
B _{Ag}	0	250	0	0	0	3	0	0
Ligante	VCH							
Cc. (%)	40	55	70	85	40	55	70	85
Asignación	POSICIÓN DE BANDA (cm ⁻¹)				AREA DE BANDA (%)			
Q ⁴	1175	1165	1176	1172	5	7	5	6
Q ³	1095	1096	1097	1097	64	63	68	63
Q ²	1001	999	995	996	17	19	16	19
Q ¹	940	935	936	938	10	5	5	5
Q ⁰	786	781	783	785	5	6	6	7
Q ⁰ ,	617	618	618	621	32	31	31	31
Q ^{1'} &Q ^{2'}	562	562	562	561	24	22	18	27
Q ^{3'} ,	474	465	476	471	32	31	33	27
Q ^{4'}	349	336	340	354	12	16	18	15
B _{Ag}	239	0	0	0	4	0	0	0
Ligante	VGA							
Cc. (%)	40	65	70	85	40	65	70	85
Asignación	POSICIÓN DE BANDA (cm ⁻¹)				AREA DE BANDA (%)			
Q ⁴	1175	1177	1179	1175	4	5	4	4
Q ³	1097	1094	1096	1094	68	66	63	68
Q ²	1003	996	1000	1001	15	16	17	13
Q ¹	943	936	940	945	8	8	10	9
Q ⁰	785	783	786	784	5	4	5	5
Q ⁰ ,	616	615	614	616	34	30	27	33
Q ^{1'} &Q ^{2'}	562	561	561	560	25	23	20	22
Q ^{3'} ,	471	466	475	478	30	32	29	33
Q ^{4'}	343	325	354	350	11	15	23	11

Mediante el estudio de las unidades estructurales Q frente a la coordenada colorimétrica b* es posible observar los cambios estructurales a medida que el color va produciéndose progresivamente. En la siguiente Fig. III.7.13. se ha realizado este análisis, siguiendo la

interpretación de Colombari, y para visualizar así, la despolimerización del vidrio en función del ligante utilizado.

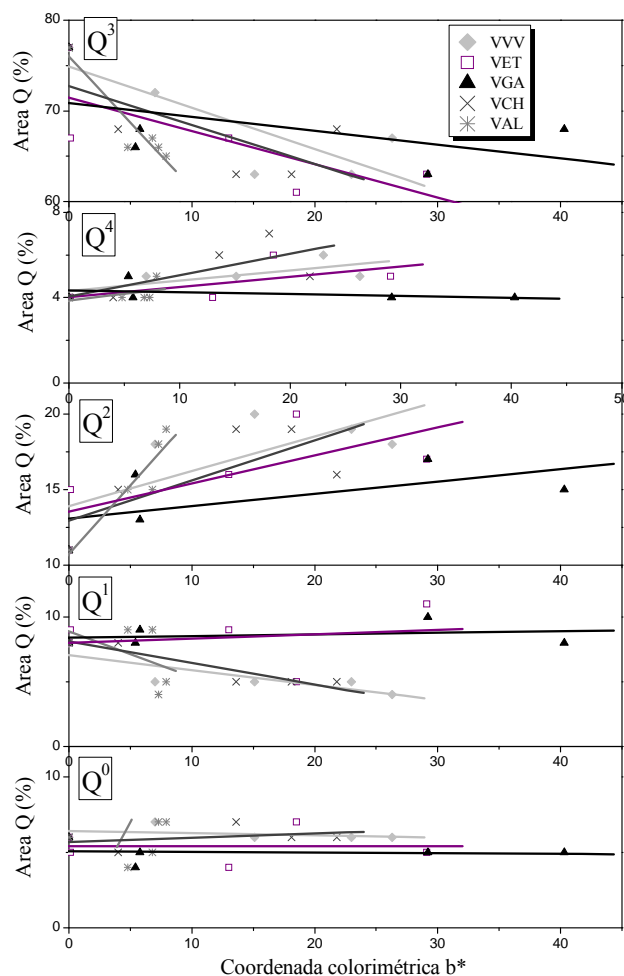


Fig. III.7.13. Representación de las unidades Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 y Q^0 , de los vidrios pintados respecto a la coordenada colorimétrica b^* .

El vidrio base VMNA presenta un alto contenido de unidades Q^3 , baja concentración de unidades Q^2 y muy baja de unidades Q^0 , Q^1 y Q^4 , como se ha indicado en apartados anteriores y confirmado mediante RMN.

Después del tratamiento, cuando se han producido las coloraciones amarillas debidas a las partículas de plata, se observa que los cambios más importantes, en la mayoría de los vidrios, son de las unidades Q^3 y Q^2 que disminuyen y aumentan, respectivamente, mientras que las Q^4 también aumentan, salvo para VGA que permanece constante, las Q^1 disminuyen, salvo para VET y VGA, y por último Q^0 es constante para todas.

De manera individual, se observa que en VGA se rompen unidades Q^3 para formar principalmente Q^2 , las demás permanecen constantes, es decir, tiende a despolimerizar la superficie del vidrio como se ha observado en todos los anteriores capítulos, donde se ha utilizado GA como ligante.

Para VVV, VCH y VET al mismo tiempo que decae Q^3 y Q^1 se forman las Q^2 y las Q^4 , por lo tanto, esto indica que la despolimerización de las unidades Q^3 puede ser compensada con la formación de Q^2 y Q^4 .

Para VAL teniendo en cuenta que el resultado de color con la alúmina eran amarillos claros y de valores de b^* bajos, es la que más pronunciada pendiente se obtiene, y se observa la intensa disminución de Q^3 y Q^1 a la vez que Q^2 y Q^0 aumentan.

Un estudio del índice de polimerización de estos vidrios, utilizando el método de Colombari, confirma la despolimerización de estos vidrios en la siguiente Fig. III.7.14.

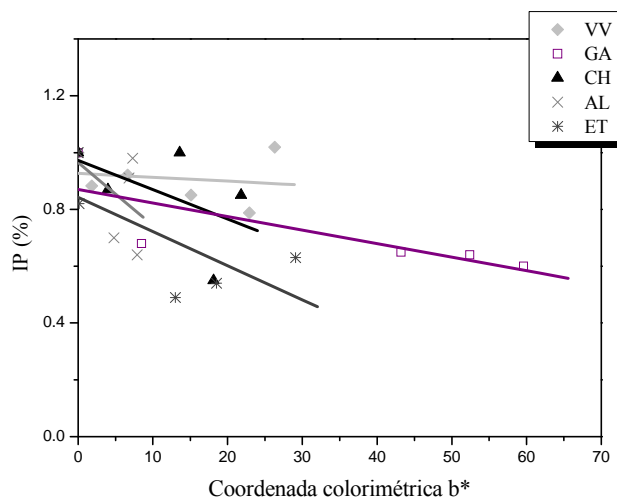


Fig. III.7.14. Representación de las unidades Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 y Q^0 , para todos los vidrios utilizados en este apartado.

Al comparar el IP del vidrio VMNA con el de los demás vidrios existe una evidente disminución de la polimerización de la red vítrea con la incorporación de plata. Para cuantificar la degradación de la red al emplear estos ligantes, se han analizado las pendientes de los ajustes lineales de la Fig. III.7.14., de la siguiente manera: VV (-0.001) < GA (-0.005) < CH (-0.010) < ET (-0.012) < AL (-0.02). Según estos valores, VV apenas despolimeriza seguido de GA, siendo éste el que mayor color amarillo aporta en el vidrio.

De manera global, se muestra en la siguiente Fig. III.7.15. la variación de las áreas Q (a) y el IP (b) frente a la coordenada colorimétrica b^* de todos los vidrios coloreados obtenidos en este apartado con los distintos ligantes.

ç En la Fig. III.7.15. (a) apenas se observan cambios con el vidrio VVMA. En todo el conjunto se aprecia una ligera disminución de las unidades Q^3 , que se ve reflejado en la disminución del IP en la Fig. III.7.15. (b) con el aumento de la coordenada colorimétrica b^* , aunque existe mucha dispersión en los datos. Es decir, como se ha observado en los capítulos anteriores en estos vidrios también presentan despolimerización en la superficie, pero con el

ligante que menos se produce la degeneración de la red vítrea es con el vinagre de vino, seguido de la goma arábica.

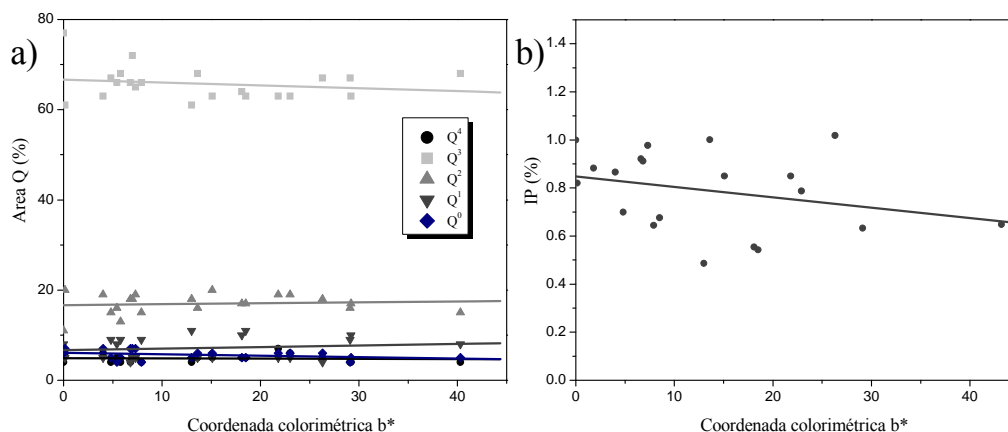


Fig. III.113 (a) Representación de las unidades Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 y Q^0 , y (b) el Índice de polimerización (Q^3/Q) calculado de acuerdo con Colomban versus la coordenada colorimétrica b^* , para todos los vidrios utilizados en este apartado.

III.7.2.V. Conclusiones de la influencia del tipo de ligante en la coloración Amarillo de Plata

Finalmente, dependiendo del tipo de ligante que se emplee en la elaboración de la barbotina se pueden obtener distintos tonos dentro del color amarillo para un mismo tipo de vidrio y variando únicamente la cantidad de ligante. De acuerdo con esto, se ha observado que se obtiene un mayor intervalo de color con la goma arábica ($6 < b^* < 56$), seguido del vinagre de vino ($6 < b^* < 26$), siendo el que peores resultados se han obtenido el almidón de patata ($b^* \sim 5$). El color real de todos ellos está localizado en la región verde-amarillo del espacio CIELab.

La explicación del color puede deberse por un lado a factores estructurales de los propios ligantes y por otro al cambio de atmósfera originada por la degradación de los mismos durante el tratamiento térmico.

Con el estudio de las unidades estructurales Q , se ha observado despolimerización de la red pero en menos medida que en capítulos anteriores, siendo el vinagre de vino con el que ha presentado menos deterioro la superficie del vidrio, seguido de la goma arábica.

Curiosamente, es el vinagre de vino el más mencionado en la antigüedad por los artistas vidrieros en sus tratados, probablemente debido a la facilidad de obtención.

III.8. Aplicaciones tecnológicas naturales del Amarillo de Plata: Vidrios bactericidas y actividad

II.8. APLICACIONES TECNOLÓGICAS NATURALES DEL AMARILLO DE PLATA: VIDRIOS “BACTERICIDAS” CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Recientemente se ha demostrado que la presencia de plata, además de otros elementos de transición (Cu, Zn, etc) en vidrios produce superficies bactericidas que son capaces de eliminar gérmenes nocivos para el ser humano²⁹¹. En este mismo sentido, la presencia de óxido de titanio, particularmente en su forma de anatasa, se comportan como un catalizador fotocatalítico de moléculas orgánicas producidas en ambientes contaminantes, moléculas que son oxidadas, perdiendo así, su carácter nocivo para la salud, ya que es capaz de actuar a temperatura ambiente y utiliza el aire como oxidante^{292,293}. El objetivo de este apartado es desarrollar vidrios cuya superficie presente una doble actividad, por un lado, mediante la incorporación de iones plata se consigue que presente características biocidas, y por otro mediante la adición sobre esta superficie de un film serigrafiado de óxido de titanio, se consiguen superficies reactivas que mejoren la calidad de vida creando ambientes más higiénicos.

III.8.1. FORMULACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS BARBOTINAS

El vidrio utilizado para este ensayo ha sido el PSO cuyas dimensiones fueron de 76 x 26 x 1 mm³. La aplicación de la barbotinas se realizó mediante inmersión (*dip-coating*) con el objeto de conseguir una superficie más homogénea. Las condiciones de inmersión de las piezas en la barbotinas fueron: a velocidad de inmersión de 50 mm/min por ambas caras cubriendo toda la superficie.

La barbotina empleada se preparó a partir de una mezcla 1:3 de AgNO₃ y arcilla K1 con goma arábica.

Posteriormente, se llevó a cabo un tratamiento térmico de todas las piezas a 580 °C durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y de enfriamiento de 1 °C/min.

III.8.2 ENSAYOS BIOCIDAS

La formación de las partículas y aglomerados de plata observados mediante MET, la difusión de los iones plata y la modificación de la red vítrea producida por estas partículas durante el tratamiento térmico, puede dar lugar al desarrollo de una actividad bactericida.

III.8.2.1 Cepas bacterianas empleadas en este trabajo

- a) *Escherichia coli* DH5α cuyo genotipo es [*supE44 ΔlacU169 (Φ80 lacZΔM15) hsdR17 recA1 endA1 gyrA96 thi-1 relA1*]. Cepa de laboratorio empleada habitualmente para el clonado de genes y que es incapaz de formar biofilms²⁹⁴.

- b) *Staphylococcus aureus* 15681. Cepa silvestre aislada de clínica. Formador de biofilms [295].
- c) *Pseudomonas aeruginosa* 67 Aislado clínico formador de biofilm procedente de un paciente con conjuntivitis de un hospital de Santiago de Cuba (Cuba) en 1998²⁹⁶.
- d) *Pseudomonas aeruginosa* PaO1 Cepa no formadora de biofilms empleada como modelo de laboratorio y actualmente secuenciada. Depositada en la American Type Culture Collection (ATCC) con el número 15692.

III.8.2.II Medios de cultivo empleados y condiciones de crecimiento

Las cepas bacterianas fueron incubadas a 37° C con o sin agitación, según el experimento, empleando el medio rico Luria-Bertani (LB) modificado (Lennox, 1955), o en placa añadiendo 1.5% (p/v) de agar al medio. En caso concreto de la cepa *Staphylococcus aureus* se empleó Trypticase Soy Broth (TSB) suplementado con glucosa 0.5 %^{297, 298}.

Para el recuento de viables, la suspensión de bacterias fue diluida y extendidas en placas, que fueron incubadas a 37 °C durante 24 horas para permitir el crecimiento de colonias y su recuento²⁹⁹.

III.8.2.III Métodos

Ensayos de formación de biofilm:

Los vidrios tratados y los controles fueron esterilizados e introducidos en matraces de 100 mL que contenían 50 mL de medio LB inoculado con las cepas a ensayar. Tras mantener los cultivos durante 24 horas a 37°C en la estufa, los vidrios fueron retirados, lavados suavemente mediante inmersión con agua destilada y teñidos con colorante cristal violeta (Cristal violeta 20 g, Etanol (95%), 200 mL, Oxalato amónico, 8 g Agua destilada, 800 mL) durante 2 min. Los vidrios fueron lavados en agua por inmersión y empleados para la observación microscópica. Ésta fue llevada a cabo en un microscopio en campo claro con un objetivo de inmersión de 63 x, y las imágenes fueron registradas en una cámara digital.

Las fotografías realizadas mediante un microscopio en campo claro con un objetivo de inmersión de 63 x se muestran en las siguientes Fig. III.8.1.

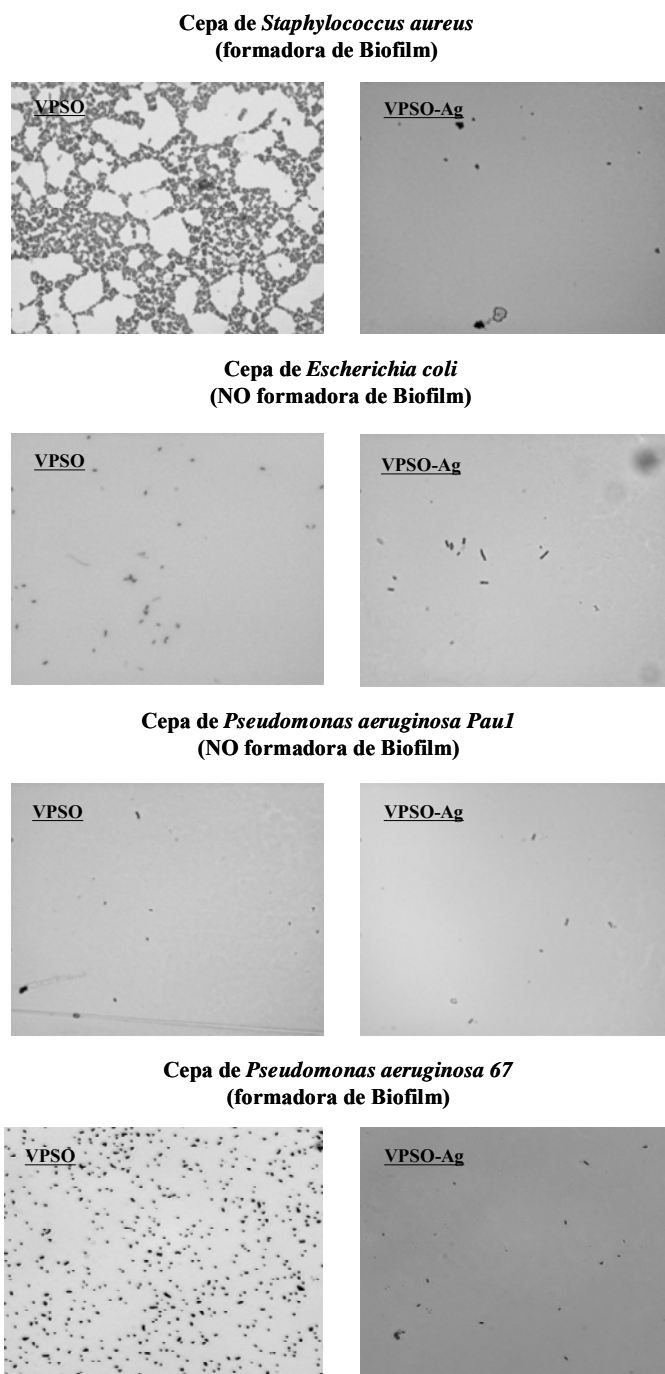


Fig. III.8.1. Fotografías tomadas mediante un microscopio óptico confocal a 63x aumentos de la formación de biofilm de distintas cepas en el vidrio blanco VPSO y con plata VPSO-Ag.

Se puede apreciar que en ausencia del tratamiento, las bacterias no logran adherirse y formar el biofilm, por tanto, la superficie del vidrio VPSO-Ag es un claro inhibidor de formación de biofilm. Se desconocen las causas por la que las bacterias no forman biofilm sobre esta superficie y puede ser debido a numerosos factores, entre ellos, la muerte de las bacterias, falta de adhesión o que funcione como inhibidor bactericida, sin embargo, mediante este tipo de experimento no es posible evaluar si el efecto del tratamiento de los vidrios es bacteriostático (impiden la proliferación de bacterias) o bactericida (destrucción de bacterias), otro tipo de

pruebas serían necesarias para confirmar el tipo de actividad que tienen la superficie de estos vidrios con plata.

La capacidad inhibitoria de la plata frente a los microorganismos nos confirma el buen estado de conservación en el que se encuentran los vidrios amarillo de plata, aún localizándose en la cara externa del ventanal, por ello, los vidrieros de la época deberían intuir ya la propiedad de este compuesto. Por otro lado, actualmente se puede encontrar una aplicación dentro del material de vidrio a nivel clínico, ya que el poder inhibitorio es específico de cepas mortales que proliferan en hospitales, quirófanos, etc.

III.8.3. ESTUDIO DE LIXIVIACION DE PLATA EN LOS VIDRIOS PINTADOS CON AMARILLO DE PLATA

Se realizó un estudio de la lixiviación de plata de estos vidrios para conocer la cantidad de plata de podía ser liberada al agua, y así se determinar si la inhibición de la formación de bacterias sobre la superficie también se produce en contacto con una solución de vidrio con plata.

Para este estudio se utilizaron un vidrio incoloro base y otro tratado con plata, y se introdujeron en un erlenmeyer con agua destilada y con agitación continua a temperatura ambiente se dejaron durante 1 semana, 1, 2, 3 y 6 meses. La plata que pudiera ser lixiviada de estas soluciones fue analizada de manera cuantitativa mediante espectroscopía atómica de emisión de plasma (ICP-OES). El resultado de este estudio mostró que no se detectó plata por debajo de un límite de detección de 10 mg.L^{-1} . Por lo tanto, bajo estas condiciones se puede decir que no existe lixiviación de plata en estos vidrios y que se encuentra fuertemente unida a la estructura superficial del vidrio.

III.8.4. ENSAYOS FOTOCATALÍTICOS

Para obtener un film de TiO_2 se ha empleado una disolución comercial preparada mediante sol-gel a partir de terc-butóxido de titanio.

La deposición de este film sobre los vidrios tratados con plata se ha realizado mediante el clásico método utilizado en la industria para impresionar dibujos sobre piezas cerámicas, este método es el serigrafiado. Consiste en utilizar una plantilla, que en este caso es una malla con tamaño de luz de $10 \mu\text{m}$, que se coloca sobre los vidrios y se deposita encima la mezcla de titanio, extendiéndola con una espátula para retirar el exceso de la mezcla. El procedimiento se detalla en la siguiente Fig. III.8.2.

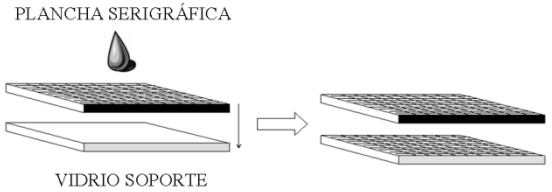


Fig. III.8.2. Aplicación de la solución de TiO_2 mediante serigrafado.

El dibujo que queda impreso sobre el vidrio antes de efectuar el tratamiento térmico se muestra en la Fig. III.8.3. (a) como vista general, y (b) como ampliación del dibujo serigrafado.

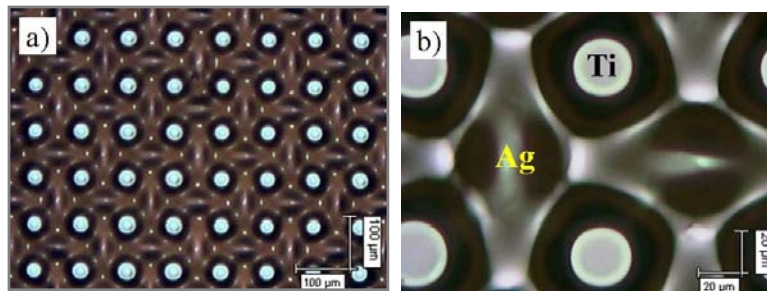


Fig. III.118 Serigrafado sobre vidrio seco y sin tratar. (a) Vista general y (b) ampliación del dibujo serigrafado.

Como se observa en la Fig. III.8.3. (b) finalmente la impresión de titanio tiene forma de círculo mientras que rodeando a éste se encuentra el vidrio sin serigrafar y exponiendo la superficie amarilla de la plata difundida.

Después de llevar a cabo el serigrafado se realiza un tratamiento térmico para transformar la forma rutilo de estructura tetragonal que caracteriza al óxido de titanio a forma de anatasa de estructura octaédrica. El tratamiento efectuado ha sido a una velocidad de calentamiento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y de enfriamiento de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas, para no sobrepasar la temperatura de reblandecimiento de este vidrio ($T_R = 576\text{ }^{\circ}\text{C}$).

El serigrafado final obtenido después del tratamiento térmico se muestra en la siguiente Fig. III.8.4.

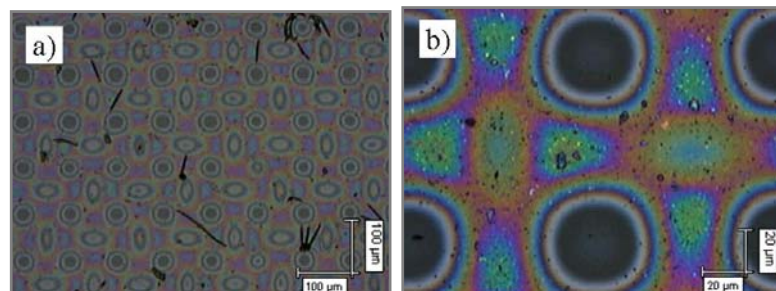


Fig. III.8.4. Serigrafado sobre vidrio tratado a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h. (a) Vista general y (b) ampliación del dibujo serigrafado.

Como muestra la Fig. III.8.4. (a) y (b) se conserva el dibujo después del tratamiento térmico sobre la superficie del vidrio con plata. Se han formado pequeños “cracks” pero el film está repartido de manera homogénea por toda la muestra.

III.8.4.I Caracterización de los vidrios serigrafiados con TiO_2

III.8.4.I.1. Espectroscopía UV-Vis

La energía del gap del TiO_2 puede visualizarse en el borde de adsorción de los espectros de absorbancia. Con objeto de observar si ha existido modificación de la transparencia de los vidrios al serigrafiar la película de TiO_2 sobre la superficie, tanto de los vidrios incoloros (a) como con plata (b), se ha analizado el espectro de absorción en la siguiente Fig. III.8.5.

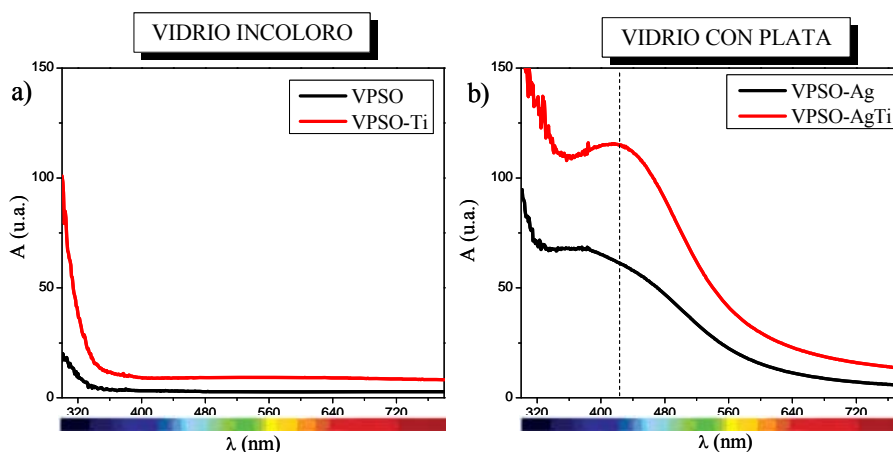


Fig. III.8.5. Espectros de absorción óptica del (a) vidrio incoloro (VPSO) y serigrafiado con TiO_2 (VPSO-Ti) y (b) vidrio con plata (VPSO-Ag) y serigrafiado con TiO_2 (VPSO-AgTi).

En la Fig. III.8.5. (a) se observan que los espectros ópticos del vidrio incoloro (VPSO) y el serigrafiado con Ti (VPSO-Ti) no presentan bandas dentro del región del visible, confirmando la falta de color en estos vidrios base. El espectro de VPSO-Ti muestra una absorción mayor que VPSO pero aun así exhibe una alta transparencia ($\sim 9\%$ de absorción frente a un 4% de VPSO) y un desplazamiento del borde de adsorción hacia mayores longitudes de onda provocado por la película de TiO_2 serigrafiado. Shatkivel *et al.*³⁰⁰ hacen referencia a esta intensa absorción próxima a 400 nm , normalmente debida a los procesos de transferencia de carga de la banda de valencia (principalmente formado por los orbitales $2p$ del anión O^{2-}) a la banda de conducción del TiO_2 (principalmente formado por los orbitales $3d\ t_{2g}$ de Ti^{4+}).

Durante el tratamiento térmico se produce el cambio de fase de rutilo a anatasa acompañado por un crecimiento de grano, varios autores³⁰¹⁻³⁰³ sugieren que este desplazamiento hacia longitud de onda mayores es debido al efecto del crecimiento de grano por la temperatura

del tratamiento. Además, se pueden sumar otros factores como un cambio en el índice de refracción de la superficie del vidrio y el espesor del film depositado.

A partir del borde de adsorción puede calcularse la energía gap del film de TiO_2 mediante varios métodos³⁰⁴⁻³⁰⁶.

La Fig. III.8.5. (b) muestra el vidrio con plata preparado por inmersión (VPSO-Ag) y serigrafiado posteriormente con TiO_2 (VPSO-AgTi). Ambos espectros muestran la banda típica a 420 nm que evidencia la presencia de partículas de plata metálica inmersas en la matriz vítrea. En este caso los espectros ópticos son diferentes, principalmente debido al segundo tratamiento térmico realizado para fijar la película de TiO_2 a la superficie. Como se observa un cambio en la intensidad y anchura de esta banda se ha producido con el segundo tratamiento una nueva distribución, aglomeración y tamaño de las partículas coloidales de plata, intensificando el color como se mostrará posteriormente mediante colorimetría. Por otro lado, se puede apreciar como en el caso de los vidrios incoloros, el borde de absorción ligeramente desplazado hacia longitudes de onda mayores para VPSO-AgTi.

Se han estimado estos cambios con la aplicación de la ecuación de Doyle para estos dos espectros. Los resultados se muestran en la Tabla III.8.1:

Tabla III.8.1. Datos del radio medio R del plasmon superficial de resonancia producida por las nanopartículas de plata según la ecuación de Doyle.





Vidrios pintados y Serigrafiados	Ec. Doyle		
	$\Delta\lambda$ (nm)	λ (nm)	R_{Doyle} (nm)
VPSO-Ag	242	420	0.54
VPSO-AgTi	201	420	0.65

Según lo analizado en los anteriores capítulos, como era de suponer, se esperan partículas de mayor tamaño con el segundo tratamiento y una mayor concentración, por el aumento de la intensidad de la banda con respecto a VPSO-Ag.

III.8.4.I.2. Colorimetría

De la misma manera que en el apartado anterior, se han calculado las coordenadas de color CIELab a partir de los espectros de absorción de los vidrios tratados. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla III.8.2.

Tabla III.8.2. Coordenadas colorimétricas CIELab para el vidrio incoloro y con plata serigrafiados.

VIDRIOS	L*	a*	b*	Simulación Óptica	Color Experimental
VPSO	97.5	-0.12	0.4	Blanco	Transparente
VPSO-Ti	92.1	0.2	-0.2	Blanco	Transparente
VPSO-Ag	80.0	8.4	32.4		
VPSO-AgTi	67.0	14.5	51.0		

En el diagrama de color a^*-b^* y L^* (Fig. III.8.6.) se muestra la ubicación orientativa del color de estos vidrios dentro del sistema CIELab.

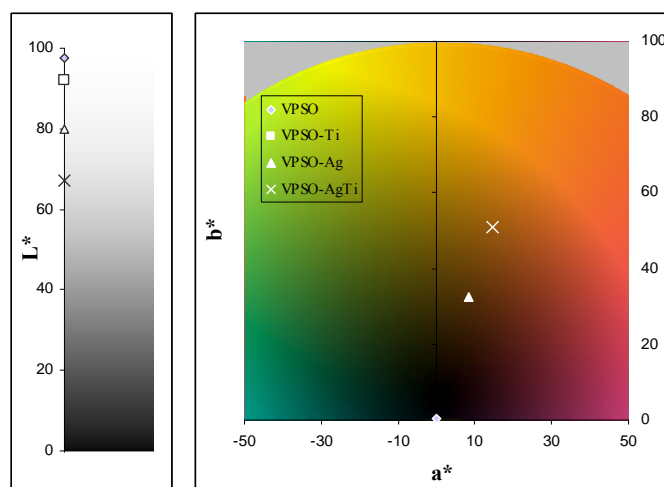


Fig. III.8.6. Simulación del color en el espacio CIELab obtenido para el vidrio incoloro y con plata serigrafiados.

Tanto el VPSO como VPSO-Ti se encuentran en el origen del plano a^*-b^* caracterizado por la carencia de color, mientras que el eje L^* se observa que VPSO-Ti tiene una menor luminosidad ya detectada en el espectro de absorción. Los vidrios pintados con plata, VPSO-Ag y VPSO-AgTi se encuentran en la región amarillo-rojo del espacio de color, dando lugar a un color marrón como se observa en la Tabla III.56 debida al doble del tratamiento térmico.

III.8.4.I.3. Pruebas fotocatalíticas

El test de actividad fotocatalítica se ha llevado a cabo mediante el estudio de la degradación de una disolución de naranja de metilo. El experimento se desarrolló en un recipiente de 100 mL. La lámpara de luz UV empleada fue de mercurio de 125 W que emite en a 254, 313, 365 nm. Los vidrios incoloros y pintados con plata serigrafiado con el film de TiO_2 , se colocaron horizontalmente en el fondo del recipiente y perpendiculares a la lámpara de luz. Los vidrios fueron irradiados en un total de 4 horas. Se recogieron alícuotas a distintos tiempos (0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 3, 4 horas) para medir la absorbancia a 485 nm e ir así, monitorizando el cambio de concentración del naranja de metilo, mediante espectroscopía UV-Vis, en el que se encontraban inmersos los vidrios con el film de titanio.

El NM se preparó una disolución $0.6 \cdot 10^{-4}$ M en 100 mL de disolución tampón $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

El proceso de fotocálisis se inicia mediante la absorción de un fotón con energía igual o mayor a la anchura entre bandas (*band gap*) del TiO_2 (~ 3.2 eV en forma de anatasa), produciendo pares de electrón-hueco o radical³⁰⁷. Este radical resultante tiene un tiempo de vida media determinado en el que es capaz de participar en reacciones químicas, ya que son agentes

fuertemente oxidantes que reaccionan frente a un gran número de compuestos principalmente orgánicos y algunos inorgánicos. Su mecanismo de reacción es generar radicales orgánicos libres (Reacción III.8.1.) mediante la extracción de hidrógenos para iniciar reacciones de oxidación con el oxígeno del aire y llegar a producir la mineralización completa de los productos orgánicos (Reacción III.8.2.) perdiendo así toda la toxicidad. Las reacciones descritas se presentan mediante las siguientes ecuaciones:



La Fig. III.8.7. muestra la degradación del naranja de metilo con el cambio de la absorbancia medida a 485 nm en un tiempo de irradiación total de 4 horas, para una muestra de anatasa en polvo comercial utilizada como referencia de fotoactividad, los vidrios incoloros serigrafiados con TiO_2 (VPSO-Ti) y los vidrios pintados con plata serigrafiados (VPSO-AgTi).

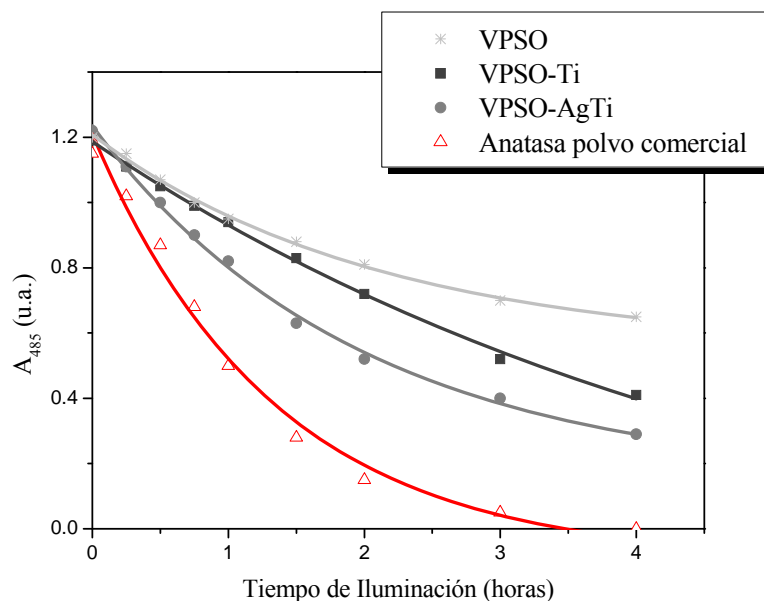


Fig. III.8.7. Absorbancia a 485 nm de la solución de naranja de metilo como función del tiempo de irradiación cuando los vidrios VPSO, VPSO-Ti y una muestra en polvo de anatasa comercial, preparada a modo de referencia, se encuentran inmersos en dicha solución.

Como se observa en esta Fig. III.8.7., a modo de comparación la intensa actividad fotocatalítica demostrada por la anatasa comercial en polvo (línea roja) y se consideraría el 100 % de la actividad fotocatalítica. El VPSO sin ningún tipo de tratamiento refleja la propia fotólisis del NM con la exposición de la luz, ya que es un compuesto sensible a la luz UV, y por ello, se admite como blanco. Sin embargo, cuando se comparan los resultados obtenidos con VPSO-Ti y VPSO-AgTi, la pendiente de la recta es mayor, es decir presentan fotoactividad que se ve incrementada cuando los vidrios presentan plata. Además, si se considera el tiempo de

vida medio (Tabla III.8.3.), se observa que es VPSO-AgTi el que mejor respuesta se obtiene frente a la degradación.

Tabla III.8.3. Tiempos de semivida frente a la respuesta de fotodegradación.

VIDRIOS	$t_{1/2}$ (h)
VPSO	4.2
VPSO-Ti	2.7
VPSO-AgTi	1.8
Anatasa	0.9

Estos resultados confirman que el titanio en presencia de plata mejora su actividad fotocatalítica. La fotoactividad del TiO_2 depende principalmente de tres factores: (a) la capacidad de generar huecos electrónicos, (b) la eficiencia de separación de las cargas formadas y (c) la eficiencia de la transferencia de carga huecos electrónicos y electrones de los compuestos adsorbidos al TiO_2 . En anteriores capítulos, se ha observado que existen aglomerados de plata y nanopartículas próximos a la superficie, incluso durante el tratamiento térmico en que se transforma la fase rutilo a anatasa, parece ser que los iones plata siguen difundiendo y formando plata metálica. Este resto de carga positiva de los iones plata, puede promover separación de carga y mejorar la eficiencia de esta separación de carga y prevenir la recombinación. De esta manera se incrementa la actividad fotocatalítica del TiO_2 . Resultados similares se han observado por He *et al.*³⁰⁸ en films de TiO_2 dopados con plata. De modo inverso, Kuo *et al.*²⁹¹ explica que bajo iluminación, los electrones de la banda de conducción del TiO_2 son transferidos de manera espontánea a partículas de plata metálica, debido a que la función de trabajo de las partículas de titanio (4.2 eV) son más positivas que las de plata metálica. Por tanto, los electrones son extraídos de la superficie de TiO_2 próximos a las partículas de plata. La acumulación de electrones sobre estas partículas produce un enriquecimiento de esta carga sobre los depósitos de plata metálica formada, originando una mejora de la separación de reducción y oxidación localizada en la superficie. Así, la amplitud de recombinación se disminuye y la disponibilidad de huecos electrónicos se mejora³⁰⁹. Como consecuencia, los electrones migran de las partículas de plata cargadas a las moléculas de O_2 . Además, la densidad de electrones libres es menor en films de Ag- TiO_2 que en TiO_2 .

III.8.4.I.4. Conclusiones del efecto inhibidor bacteriano y fotocatalítico en la coloración Amarillo de Plata

Tras los resultados obtenidos en este capítulo se puede concluir que la superficie del vidrio pintado con amarillo de plata inhibe la formación de bacterias en su superficie, bacterias que son de gran importancia a nivel clínico.

Tras los estudios de lixiviación se ha observado que la plata se encuentra bien adherida al vidrio y confirma lo observado en todos los capítulos anteriores mediante Raman, realmente forma parte de la estructura vítrea después del tratamiento térmico.

La película de TiO_2 serigrafiada en la superficie de los vidrios incoloro y con plata demuestran una eficiente actividad fotocatalítica. Del mismo modo que han confirmado otros autores, el vidrio con plata aumenta la eficacia fotocatalítica con respecto al vidrio incoloro con TiO_2 .

Por otro lado, se ha demostrado que un segundo tratamiento, realizado para adherir la capa de TiO_2 a la superficie y para producir el cambio de fase rutilo-anatasa, produce un oscurecimiento del color, indicando que continúan formándose aglomerados y partículas de plata con este segundo tratamiento.

IV. Conclusiones



Finalmente, se ha observado que la coloración Amarillo de Plata depende de varios factores que actúan de manera conjunta de la siguiente manera:

1. El tipo de arcilla con el que se ha obtenido valores de b^* más altos ($b^* \sim 60$) han sido con las arcillas caoliníticas, especialmente la K1, que se caracterizan por tener bajos contenidos en óxidos alcalinos, bajos valores de superficie específica y mesoporosidad, y un factor de forma próximo a la esfericidad.
2. Los ocreos actuales empleados no llegan a generar color en los vidrios, contrariamente a lo que se pensaba, ya que las partículas coloidales que se forman no cumplen la teoría de dispersión de la luz de Mie.
3. El estudio estructural realizado por espectroscopía Raman, confirma en todos los casos que la estructura vítrea se despolimeriza con la difusión de los iones plata. Además, la presencia de plata a varios micrómetros de distancia de la superficie se percibe mediante la aparición de una banda a 200 cm^{-1} , que se desplaza según el entorno químico del vidrio, y que aparece y desaparece según la distribución de las nanopartículas de plata en el vidrio.
4. Los experimentos de nanoindentación sobre el vidrio incoloro base y el vidrio con plata confirman la despolimerización del vidrio en los 20 primeros micrómetros y que, como consecuencia, se obtiene una superficie menos elástica.
5. A partir del estudio de la influencia del tamaño de partícula en fracciones de arcilla, se ha observado que aumenta el valor de b^* (~ 71) cuando dichas fracciones tienen mayor tamaño, lo que va unido a bajos valores de superficie específica y donde la proporción de cuarzo y mica es máxima.
6. La viscosidad de la barbotina no es un factor importante que implique cambios en el color, sin embargo, el límite líquido de la arcilla que se emplee sí lo es. Es decir, que se obtienen valores de b^* altos cuanto menor sea éste.
7. La adición de agua a la barbotina produce durante el tratamiento térmico una ligera polimerización en estos vidrios, que va unida a un aumento de b^* .
8. A partir de las micrografías de MET se ha observado que el color amarillo es producido fundamentalmente por una mezcla de partículas pequeñas (menores de 10 nm) y grandes (mayores de 10 nm), donde un mayor número de las primeras produce coloraciones amarillo rojizas, y un mayor número de las segundas produce coloraciones amarillo verdosas. Además, la forma de estas partículas tiene que ser esférica, ya que las partículas de forma cúbica disminuyen el color o no lo originan, como en el caso de utilizar óxidos en lugar de arcillas.
9. Las coloraciones que tienden a amarillo rojizas suelen ser debidas a la presencia de agentes reductores en la composición química del vidrio (As_2O_3 , Sb_2O_3 y Fe_2O_3), mientras que las amarillo verdosas se deben a otras reacciones redox sin agentes

reductores, como probablemente sean las producidas entre los oxígenos no puente y la plata iónica.

10. Los óxidos, localizados en las arcillas como impurezas, tienen capacidad para formar una fase vítrea con la superficie del vidrio y con los propios iones alcalinos que salen del vidrio por difusión. Esta capacidad se incrementa cuando están constituidos por cationes pequeños con alta carga y con una intensidad de campo grande. Estas características la cumplen para los óxidos SiO_2 y el TiO_2 .
11. Dependiendo del tipo de ligante que se emplee en la elaboración de la barbotina se pueden obtener distintos tonos dentro del color amarillo para un mismo tipo de vidrio, tonos que se modifican variando únicamente la cantidad de ligante. La goma arábiga ($6 < b^* < 56$) proporciona un intervalo más amplio de color, seguido del vinagre de vino ($6 < b^* < 26$), influyendo factores de tipo estructural sobre esta coloración. Aquellos ligantes cuya estructura molecular es más pequeña dan mayores coloraciones que los más grandes. Además, la despolimerización del vidrio es menor.
12. La formación, agregación y distribución de las partículas coloidales depende de la variable temperatura. Se ha observado que a $545\text{ }^\circ\text{C}$ la mayoría de plata se encuentra en la superficie y el gradiente de difusión es muy pequeño. A medida que la temperatura aumenta este gradiente va extendiéndose en profundidad hacia el interior del vidrio. Probablemente un segundo gradiente de partículas coloidales comience desde la superficie y de ahí el aumento de color con la temperatura.
13. A $610\text{ }^\circ\text{C}$ se observa que la difusión de plata provoca la degradación de la superficie aumentando su rugosidad.
14. La superficie del vidrio pintado con Amarillo de plata inhibe la formación de bacterias en la superficie, bacterias que son de importancia a nivel clínico (*Staphylococcus aureus* y *Pseudomonas aeruginosa*).
15. Estudios de lixiviación confirman que la plata se encuentra totalmente fijada a la estructura del vidrio, formando parte del mismo, tal y como se ha indicado mediante espectroscopía Raman.
16. Mediante serigrafiado de un film de TiO_2 se ha obtenido una superficie que ha mejorado su eficacia fotocatalítica con la incorporación de plata a la estructura

V. Anexo I: Técnicas de Caracterización

A.I.1 FLUORESCENCIA DE RX

El fundamento en FRX se basa en la producción de RX primarios en el tubo de RX por bombardeo de electrones. Cuando los RX inciden sobre la muestra, ésta emite radiaciones de fluorescencia X característica de cada elemento (Fig. AI.1).

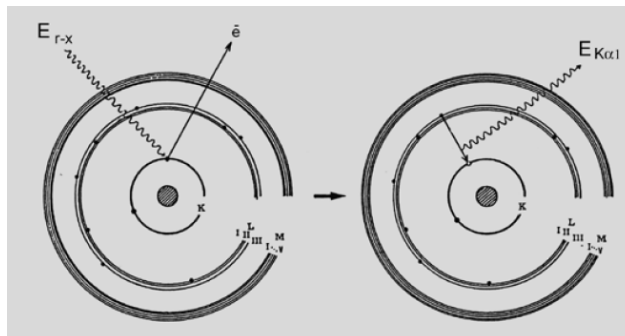


Fig. AI.1 Proceso de excitación donde un fotón choca con un electrón de las capas internas del núcleo, produciendo la expulsión del mismo y permaneciendo el átomo en estado excitado. En el proceso de emisión, el átomo vuelve al estado fundamental, cubriendo el hueco producido mediante saltos entre electrones desde los niveles externos, donde se desprende energía.

Estos rayos X se generan cuando electrones de capas más externas saltan para ocupar huecos más internos originados por los electrones que han sufrido el impacto de los RX primarios. La diferencia de energías que tiene lugar durante dicho salto se desprende en forma de radiación X secundaria (fluorescencia).

El análisis cuantitativo se realiza mediante la medida de las intensidades de las radiaciones de fluorescencia producidas por los distintos elementos de la muestra comparándolas con las intensidades de muestras patrón que poseen dichos elementos en concentración conocida³¹⁰.

A.I.2. DIFRACCIÓN DE RX

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda es del orden de los espacios interatómicos de los sólidos (0.5-2 Å). El fundamento de esta técnica está basado en la interacción de un haz de rayos X sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio (sólido cristalino). Parte del haz (ondas) se dispersará en todas las direcciones, mientras que el resto pueden producir fenómenos de interferencia constructiva, de las ondas que están en fase, originando el proceso de difracción (Fig. AI.2).

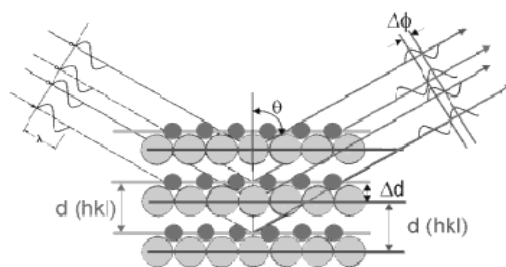


Fig. AI.2 Fenómeno de difracción de RX por los planos de un cristal.

Las condiciones necesarias para que se produzca difracción en un sólido cristalino vienen determinadas por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

donde n es un número entero ($n = 1, 2, 3, \dots$), λ la longitud de onda de la radiación empleada, d_{hkl} es la distancia entre planos reticulares sucesivos de un cristal, y θ es el ángulo de Bragg o ángulo de incidencia de reflexión de los RX sobre el plano de estudio.

A partir de la ecuación de Bragg, se pueden calcular el valor de d_{hkl} , ya que el difractograma nos aporta los valores de θ o 2θ .

AI.3. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Esta técnica se ha utilizado para caracterizar la absorbancia de los vidrios coloreados obtenidos y para complementar con la medida del color. Mediante esta técnica se obtiene la proporción de luz que transmite o que refleja un objeto a cada longitud de onda. El rango espectral que define la región ultravioleta está comprendido entre 200-380 nm, mientras que la visible comprende el intervalo 380-780nm (Fig. AI.3).

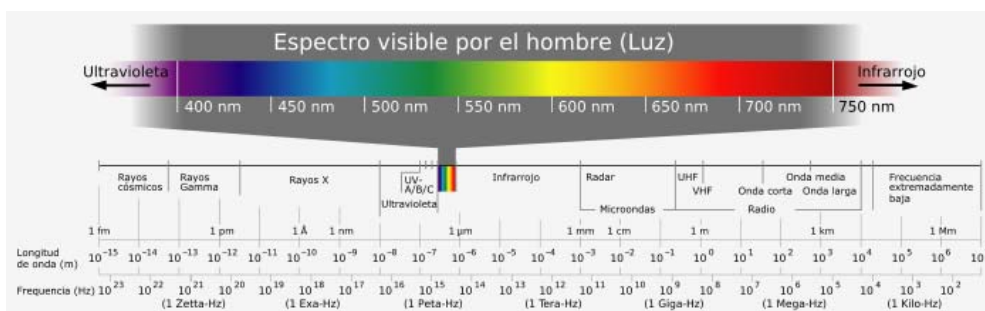


Fig. AI.3 Espectro electromagnético.

En estas regiones del espectro se originan bandas de absorción debidas a transiciones electrónicas. Para que se produzcan estas transiciones, el material es irradiado con una radiación electromagnética suficiente para promover un electrón de un estado de energía más bajo o fundamental a un estado de mayor energía o excitado. El sistema puede volver a su estado

fundamental liberando calor mediante emisión fluorescente. Además para que se produzca este proceso, la energía de los fotones excitantes debe ser igual a la diferencia de energía entre el nivel fundamental y el excitado.

El espectrómetro UV-Vis registra las longitudes de onda donde se cuantifica la absorción. De esta manera, en los espectros de absorción se observan bandas que presentan dos características básicas: λ_{max} , que corresponde a la longitud de onda responsable de la transición, y la intensidad, que depende de la diferencia de energía entre ambos estados³¹¹.

A.I.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

El análisis por espectroscopía Raman se basa en irradiar una muestra con luz monocromática (fotones) y examinar la luz dispersada (del orden de 10^1 fotón dispersados por cada 10^{11} incidentes)³¹². Esta radiación incidente da lugar a una excitación de las moléculas, que una vez alcanzado un nivel energético superior, se relajan y pueden regresar al estado inicial emitiendo un fotón de frecuencia igual al incidente, esto es lo que se conoce como dispersión elástica o de Rayleigh, donde ni el fotón ni la molécula sufre variaciones en su estado energético. Este tipo de dispersión no aporta ningún tipo de información estructural sobre la muestra. O bien, la molécula puede volver a un estado energético diferente del que se encontraba, emitiendo un fotón de frecuencia distinta a la incidente. La energía liberada es distinta de la absorbida, con este intercambio de energía se produce la dispersión inelástica característica del fenómeno Raman³¹³.

Dentro de este fenómeno Raman se pueden dar dos fenómenos. Por un lado, la dispersión Raman Stokes, se produce cuando el fotón emitido tiene una frecuencia menor al incidente y provoca que la molécula salte de un estado excitado a otro de energía superior. Por otro lado, la dispersión Raman Anti-Stokes, se produce cuando el fotón emitido tiene una frecuencia mayor que la incidente, lo cual significa que inicialmente la molécula no se encontraba en un estado vibracional fundamental sino en otro nivel superior y después del choque pasa a este estado.

Un diagrama energético (Fig. AI.4) en el que cada línea horizontal representa un nivel de energía, representa los distintos procesos que tiene lugar a nivel vibracional de las moléculas.

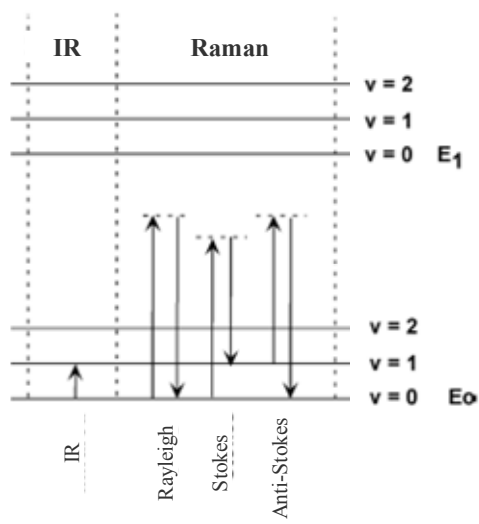


Fig. AI.4 Transiciones entre niveles de energía vibracionales en espectroscopía IR y Raman. En la derecha se representa la absorción IR y en la izquierda la dispersión Raman.

Mediante la distribución de población de estados de Maxwell-Boltzman, se puede determinar el estado en que se encuentra la molécula cuando interacciona con el fotón:

$$\frac{\text{Población excitada}}{\text{Población en estado fundamental}} = e^{-E/kT}$$

Donde E es la energía entre el nivel excitado y el fundamental, k es la constante de Boltzman y T es la temperatura. Según esta ley, la temperatura es función de los niveles vibracionales donde se encuentran las moléculas, y por ello, las transiciones tipo Stokes son más probables a temperaturas moderadas que las Anti-Stokes. Es decir, la intensidad de la dispersión Raman Stokes es 100 veces superior a la dispersión Raman Anti-Stokes³¹², y por lo tanto, el análisis de las moléculas suelen realizarse en la zona Stokes.

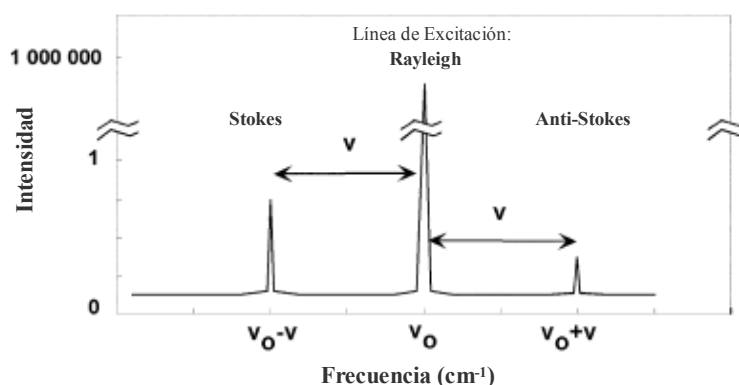


Fig. AI.5 Espectro Raman de la dispersión de la radiación.

En la Fig. AI.5 se muestra un espectro Raman, en el que se representa la intensidad frente a la frecuencia. Se puede apreciar que el espectro Raman está constituido por una banda principal o Rayleigh, y dos bandas secundarias, Stokes y Anti-Stokes.

Tanto con espectroscopía IR como Raman se pueden observar las transiciones vibracionales de las moléculas. Sin embargo, estas transiciones se registran de manera diferente. Mientras que la espectroscopía IR mide la absorción de la luz IR en función de la frecuencia, la espectroscopía Raman, mide la luz dispersada de un haz monocromático a cualquier longitud de onda (Fig. AI.6).

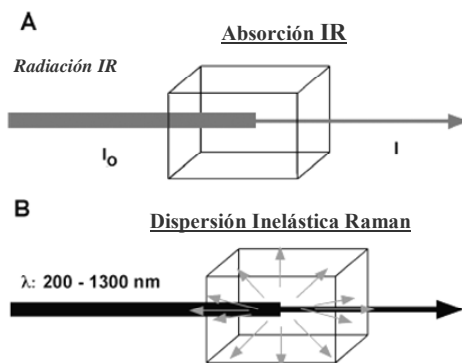


Fig. AI.6 Comparación del efecto de dispersión inelástica Raman y la adsorción IR cuando un haz interacciona con la materia.

Ambas técnicas son consideradas complementarias, ya que existen transiciones vibracioanales que son activas en el Raman y no en el IR, y viceversa.

A.I.5. ESPECTROSCOPÍA RMN

La espectroscopía de RMN de ^{29}Si ($I = 1/2$) proporciona información sobre la estructura y proporción de las diferentes unidades estructurales (Q) que componen la red de silicato, mediante el estudio del número de coordinación y el grado de condensación tetraédrica de un vidrio. Se ha observado que al aumentar el grado de condensación tetraédrica el desplazamiento químico tiende a valores más negativos³¹¹. En el espectro de RMN se detectan cinco regiones que corresponden a tetraedros de silicio aislados (Q^0), en dímeros (Q^1), en cadenas (Q^2), en planos (Q^3) y en estructuras tridimensionales (Q^4) (Fig. AI.7).

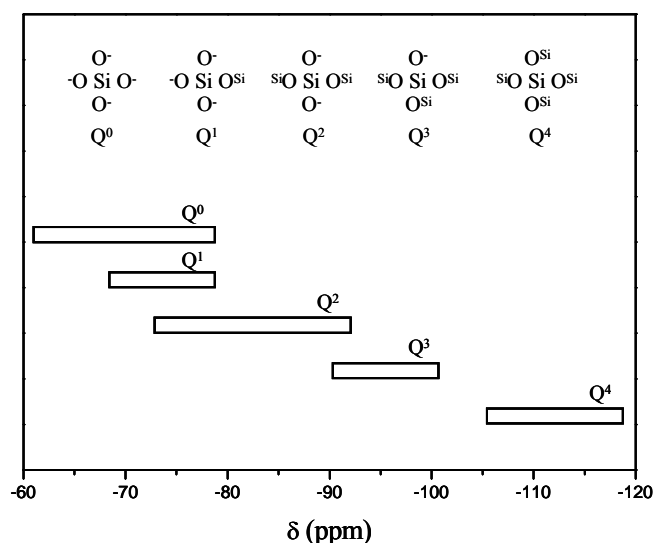


Fig. AI.7 Desplazamiento químico de las unidades estructurales Q que corresponden a los diferentes grados de polimerización de un silicato.

El fundamento de esta técnica se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos sometidos a un campo magnético externo. Cuando una muestra es irradiada brevemente por un pulso de radiofrecuencia, se producen transiciones entre niveles de energía consecutivos y la alteración de la orientación de la magnetización con respecto al campo magnético. Los momentos de los núcleos tienden a alinearse con éste y ocupan el nivel de mínima energía, pero con la agitación térmica se tiende a igualar los niveles de energía produciendo una magnetización macroscópica en la muestra, la cual es proporcional al número de átomos activos en RMN y su orientación es paralela al campo magnético. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín. Es importante que la frecuencia de radiación cumpla la condición de resonancia:

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma_n B_0 \quad (\text{Ec. AI-2})$$

Donde ν_0 es la frecuencia de resonancia o frecuencia de Larmor, γ_n es la constante giromagnética y B_0 es el campo magnético externo.

El espectrómetro de RMN detecta todas estas señales, y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. Estas señales se traducen en el espectro de RMN en variaciones en la posición y forma de las líneas del espectro RMN. Así, mediante el efecto de apantallamiento producido por los electrones que rodean al núcleo es posible identificar el entorno de un átomo dentro de un sólido, ya que originan una modificación de la frecuencia de resonancia o desplazamiento químico (expresado en ppm), que es característica del átomo en ese entorno. Para que se pueda emplear la técnica los núcleos deben

tener un momento magnético distinto de cero, y preferentemente los núcleos de número cuántico de espín nuclear igual a $1/2$, ya que carecen de un momento magnético cuadrupolar que produce un ensanchamiento de las señales de RMN. Además, el isótopo de estudio debe ser abundante en la naturaleza, ya que la intensidad de la señal dependerá de la concentración de esos núcleos activos.

A.I.6. TERMOGRAVIMETRÍA (TG) Y ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD)

Cuando un material se calienta, tanto su estructura como su composición química pueden sufrir cambios (fusión, sublimación, solidificación, cristalización, transición, etc). Mediante estas dos técnicas podemos medir la variación de distintas propiedades físicas en función de la temperatura y bajo un programa controlado.

La termogravimetría mide la variación de masa de una muestra con la temperatura, a una velocidad constante y a una atmósfera controlada. Esta variación, que puede ser pérdida o ganancia de masa, nos suministra la información sobre si se descompone o reacciona con otros componentes. El resultado obtenido depende de varios factores como la velocidad de calentamiento, la cantidad de masa, la atmósfera del análisis, etc. Para obtener una información más completa sobre su estabilidad térmica se suele complementar con ATD³¹⁴.

El análisis térmico diferencial mide la diferencia de temperatura del material del estudio con respecto una referencia, a una velocidad constante y a una temperatura controlada. Es una técnica cualitativa, que permite detectar si se dan procesos endotérmicos (mínimos) o exotérmicos (máximos) de la muestra a una determinada temperatura. Como resultado, se obtiene un termograma en función de la temperatura del sistema y de la diferencia de temperatura entre la referencia y la muestra ($\Delta T = T_m - T_r$). La referencia es un material inerte, normalmente alúmina.

A.I.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM* o *Scanning Electron Microscopy*) trabaja con muestras muy pequeñas y por ello la información que recogemos es local y normalmente de un área menor de 20 nm. Esta técnica se basa en recorrer toda la muestra con un haz primario de electrones (los electrones primarios son los que atraviesan la muestra sin ser afectados) que es producido dentro de un cañón, donde mediante un campo eléctrico y con una determinada diferencia de potencial son acelerados hasta llegar a la muestra. Mediante un sistema de lentes electrónicas, el haz primario de electrones es colimado, llegando a penetrar en la muestra y

produciendo un volumen de interacción haz-muestra de una determinada forma. En esta interacción, los electrones del haz chocan con los átomos de la superficie de la muestra dando lugar a electrones reflejados o retrodispersados, electrones secundarios, y otros tipos de fenómenos como son los rayos X, electrones Auger, etc.

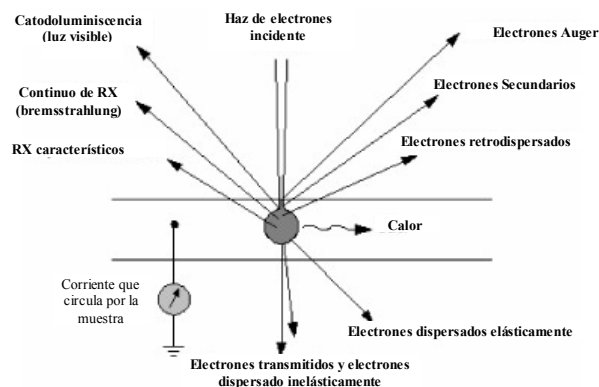


Fig. AI.8 Procesos que ocurren cuando un haz de electrones incide sobre la muestra.

La MEB se basa en recoger la información que aportan los electrones secundarios y/o retrodispersados. Mediante un detector se selecciona uno u otro tipo, dependiendo de su energía, y así se van formando las imágenes con tales electrones, imágenes que representan las características de la muestra a medida que el haz primario de electrones incide sobre la muestra. Los electrones secundarios son de menor energía que los primarios, se generan por choques inelásticos entre los electrones primarios y los electrones de los átomos del material, y por esta razón, sólo pueden abandonar la muestra los que se generan muy superficialmente ($< 50 \text{ \AA}$). Los retrodispersados, son electrones primarios que han sufrido choques elásticos con los electrones de los átomos del material y que han sido reflejados con un ángulo próximo a 180° . Mediante el modo de operación con electrones secundarios obtenemos imágenes tridimensionales, mientras que con el modo retrodispersado se observan diferencias de contraste que dependen de la composición química del material.

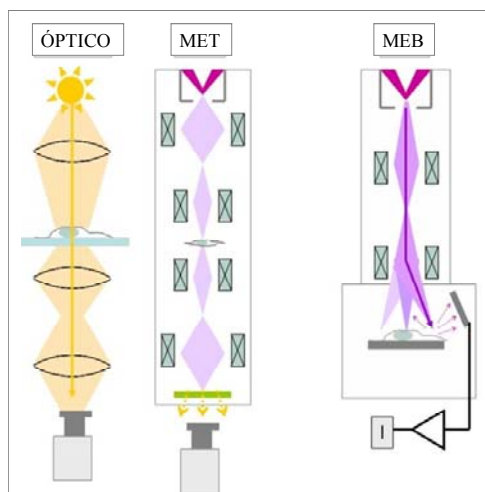


Fig. A1.9 Comparación entre un microscopio óptico (óptico), un microscopio eléctrico de transmisión (MET) y un microscopio eléctrico de barrido (MEB). El microscopio óptico utiliza lentes para dirigir un haz de luz que atraviesa la muestra. El MET se compone de lo mismo, pero con lentes electromagnéticas que dirigen un haz de electrones. El MEB utiliza este tipo de lentes y el haz de electrones, sin embargo, generan la imagen barriendo la muestra con electrones.

Además el MEB puede incorporar una sonda de rayos X que permite realizar un análisis semicuantitativo de los componentes de una muestra utilizando líneas de RX características (EDX). Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento a esa longitud de onda. Es preciso hacer una corrección (ZAF) en función de tres factores: número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F) antes de extraer los resultados cuantitativos.

A.1.10. MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN (TEM)

En la Microscopía Electrónica de Transmisión (*MET* o *Transmisión Electron Microscopy*) la información que se recoge es dentro de un área todavía menor que la técnica anterior (~ 1 nm). A diferencia de MEB, esta técnica no explora superficies y además, utiliza un haz fijo de electrones. Mediante esta técnica ha sido posible la observación de las partículas coloidales de plata inmersas en la red vítrea.

Cuando un haz de electrones choca con la muestra una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada. El haz que transmite la muestra se enfoca y se amplía por medio de campos eléctricos y magnéticos para dar una imagen. Una elevada resolución, se consigue con espesores de muestra muy pequeños (10-100 Å).

A.I.11. POROSIMETRIA DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

La información que suministra esta técnica es sobre el área superficial y la estructura porosa del material³¹⁵. Se basa en la adsorción de un gas inerte (adsorbato) como el nitrógeno que forma una monocapa en la superficie del sólido (adsorbente). El sistema gas/sólido se mantiene a una temperatura constante inferior a la temperatura crítica del gas, así, el volumen de gas adsorbido por unidad de masa del adsorbente depende de la presión relativa del gas.

Existen 5 isothermas de adsorción-desorción clasificadas según Brunauer, Deming y Teller³¹⁶ y de tipo VI añadido por la IUPAC³¹¹. Cada isoterma presenta una determinada forma que la relaciona con la energía de interacción entre el adsorbato y adsorbente, además de la porosidad del sólido. Para determinar el área superficial a partir de la isoterma de adsorción se ha utilizado el método BET, donde se calcula el valor de la monocapa a partir de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller³¹⁷, basado en el modelo de Langmuir³¹⁸, en el que además, se añade la adsorción en multicapas. El método BET considera la superficie del sólido como una distribución de huecos de adsorción en equilibrio dinámico con el adsorbible (gas), de tal manera que la velocidad de condensación de las moléculas situadas en huecos vacíos es igual a la velocidad de evaporación de las moléculas situadas en huecos ocupados. La ecuación que describe este proceso es la siguiente:

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1 + (c - 1)}{V_m c} x \frac{P}{P^0} \quad (\text{Ec. AI-3})$$

Donde V_m es la capacidad de la monocapa, V es el volumen de gas adsorbido, c es una constante, P es la presión de equilibrio y P^0 es la presión de saturación de vapor. La representación del primer término de la ecuación x frente a p/p^0 en condiciones normales de presión y temperatura (STP son las siglas en inglés) da lugar a las isothermas de adsorción-desorción. Las isothermas tienen un intervalo lineal, que para las obtenidas en esta tesis de tipo IV, está comprendido entre 0.05 y 0.35, en el que se produce la adsorción en monocapa (Fig. II.15: punto B). Se pueden obtener las constantes c y V_m a partir de la pendiente y la ordenada en el origen de la gráfica de la Fig. AI.10.

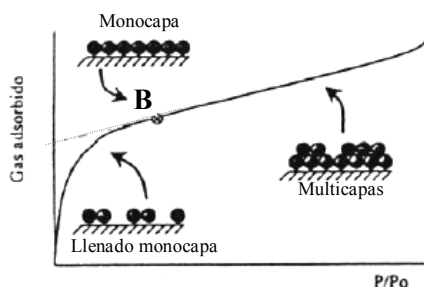


Fig. AI.10 Representación de una isoterma de adsorción donde se indica la zona de llenado de la monocapa, la multicapa y el punto B.

La determinación del área superficial y la microporosidad de una muestra se realizan mediante el método t (t -plot)³¹⁹. Este método consiste en comparar la forma de la isoterma de la muestra con la de un estándar no poroso, para ello, se representa el volumen adsorbido frente al espesor de la capa adsorbida en las paredes del poro (t) (Fig. AI.11), calculado a partir de la ecuación de Harkins-Jura de la siguiente forma:

$$t = \left(\frac{13.99}{0.034} - \text{Log}[P/P^0] \right)^{1/2} \quad (\text{Ec. AI-4})$$

A partir de la Fig. AI.11 se puede determinar si el sólido tiene mesoporos (los datos se desvían hacia arriba a presiones relativas altas) o es no poroso (se obtiene una recta que pasa por el origen). Además, el cálculo del área superficial externa se realiza mediante la pendiente de la recta, considerada ésta como la superficie total externa junto con los mesoporos, y el volumen total de microporos mediante la intersección con el eje de abscisas. Por diferencia entre la superficie BET y la total externa calculada mediante este método, se obtiene el área de microporos.

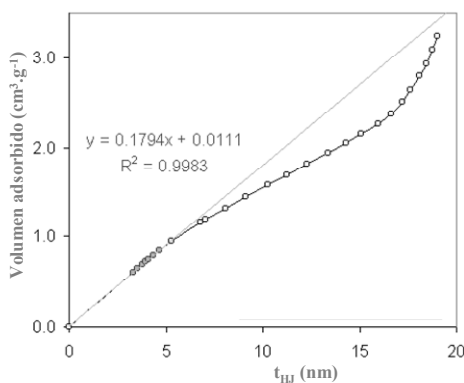


Fig. AI.11 Determinación del área superficial y la porosidad a partir del método t o t -plot.

El método de Barret-Joyner y Halenda (BJH) se emplea para determinar los tamaños, volúmenes de poro y la distribución del tamaño de poros. Este método considera que el grosor de la película adsorbida disminuye a valores de P/P^0 pequeños, calculado como la suma de la superficie del poro más el espesor de la película adsorbida (t). El tamaño de poro (r_p) se calcula a partir de la ecuación de Kelvin, en la que se asumen formas de poro cilíndricas:

$$r_p = r_k + t \quad (\text{Ec. AI-5})$$

donde r_k es el radio de Kelvin, que para la molécula de nitrógeno a 77 K equivale a:

$$r_k \text{ (Å)} = \frac{4.15}{\log(P/P^0)} \quad (\text{Ec. AI-6})$$

A.I.12. TAMAÑO DE PARTÍCULA POR DISPERSIÓN LÁSER

Está basado en un principio óptico, la teoría de Mie, según el cual partículas esféricas de un determinado tamaño son iluminadas por un haz de luz con una determinada longitud de onda. Las partículas dispersan la luz de acuerdo a un patrón característico. Según esta teoría, la intensidad y el ángulo de la luz dispersada es proporcional al volumen de la partícula, pero las partículas tienen que ser opacas (índice de refracción = 1). De esta manera, la intensidad es función del ángulo (θ), la longitud de onda (λ), el tamaño de partícula (x) y el índice de refracción (n), donde la longitud de onda de luz que incide la muestra es constante y el índice de refracción es un parámetro que se determina en función de la muestra y el medio de suspensión.

Si se iluminan partículas con diferentes tamaños, el patrón de difusión final es la suma de todas las intensidades de cada partícula a cada ángulo.

A.I.13. PLASTICIDAD-MÉTODO DEL DIAGRAMA DE CASAGRANDE

La plasticidad de las arcillas humedecidas es la resistencia mecánica a la deformación bajo un esfuerzo, que hace posible que dicha arcilla pueda moldearse. La medida de la plasticidad normalmente se realiza empleando el método del diagrama de Casagrande. Para definir el comportamiento plástico se utilizan los límites de Atterberg³²⁰. Estos límites se basan en los distintos estados (sólido, semi-sólido, plástico y líquido) por los que transcurre una arcilla en función de la adición de agua (Fig AI.12). El contenido de humedad en los puntos de transición de un estado a otro definen los límites de Atterberg.

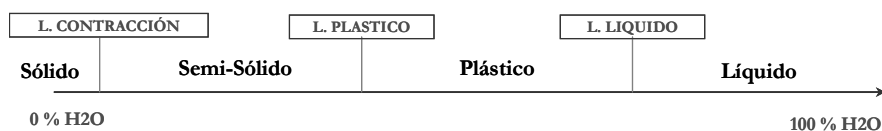


Fig. II.12 Límites de Atterberg.

El límite líquido (LL) se define como la humedad añadida a una pasta para que no ponga resistencia a ser moldeada, este estado corresponde a la transición entre líquido y plástico. Sin embargo, el límite plástico (LP) es el mínimo de humedad necesario para hacer moldeable una pasta, corresponde al estado de transición entre plástico y semisólido. La diferencia entre ambos, corresponde al intervalo de contenidos en agua en la que una arcilla es manejable, y se denomina índice de plasticidad:

$$IP = LL - LP \quad (\text{Ec. AI-7})$$

A partir del IP y del LL se puede realizar el diagrama de Casagrande^{321, 322}, en el que se establecen los límites de moldeabilidad de una arcilla.

A.I.14. MEDIDA DE LA VISCOSIDAD

El viscosímetro empleado mide la viscosidad de un fluido a determinadas velocidades de cizalla a través del giro de un rotor. El rotor está unido a un muelle calibrado y éste a un transductor rotativo. La resistencia del fluido, que se opone al giro del rotor, se mide por la deformación del muelle calibrado. El valor de viscosidad obtenido es un valor estable y depende de la velocidad de cizalla programada.

Los viscosímetros permiten determinar la viscosidad mediante la siguiente ecuación:

$$\eta = f \frac{\tau}{n} \quad (\text{Ec. AI-8})$$

donde η es la viscosidad, f es el coeficiente de campo de flujo que depende de la geometría y dimensiones relativas del rotor, τ es el par de fuerzas aplicado al rotor y n es la frecuencia rotacional del rotor.

A.I.15. DILATOMETRÍA

Mediante una curva dilatométrica podemos observar los cambios estructurales que se producen en un material en función de la temperatura y calcular su coeficiente de dilatación. Este dato es de gran importancia tecnológica en los vidrios, ya que de él dependen algunas propiedades como la resistencia al choque térmico. También influye en algunas de las etapas del proceso de fabricación, como después del recocido del vidrio, donde la velocidad de enfriamiento es muy lenta para que su estructura se relaje de la forma más homogénea posible, nos informa de si está exento de tensiones. La Fig. AI.13 muestra la típica forma de una curva dilatométrica de una probeta de vidrio, donde además del coeficiente de dilatación, se pueden obtener otros puntos de temperatura, como la temperatura de transformación (T_g), de reblandecimiento (T_R), el punto de inferior y superior de recocido (T_I y T_S).

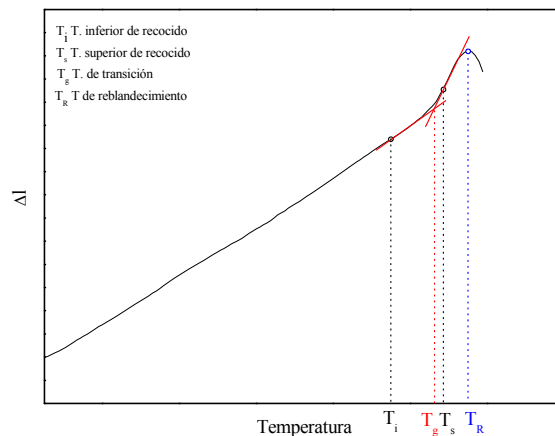


Fig. AI.13 Curva de dilatación térmica de una probeta de vidrio.

El sistema de medida más utilizado para la determinación del coeficiente de dilatación es el método diferencial. Este método consiste en calentar una probeta de ensayo que se encuentra dentro de un tubo de sílice y en contacto con una varilla palpadora. Mediante un micrómetro u otro registrador gráfico, se pueden medir las variaciones de la longitud de la probeta debido al efecto de la temperatura.

A.I.16. INDICE DE REFRACCIÓN

La medida del índice de refracción de los vidrios incoloros y tratados se llevó a cabo mediante un refractómetro Abbe modelo DR-A1, basado en el método de reflexión total.

Cuando un rayo de luz atraviesa un medio con un índice de refracción mayor que el que se encuentra, el rayo refractado se aleja de la normal (Fig. AI.14). Cuando el ángulo de incidencia produce un ángulo de refracción de 90° , el rayo no se refracta y desaparece. Sin embargo, si se supera este ángulo llegando al ángulo crítico θ_c , el rayo de luz es reflejado completamente (reflexión total) sin pasar de un medio a otro.

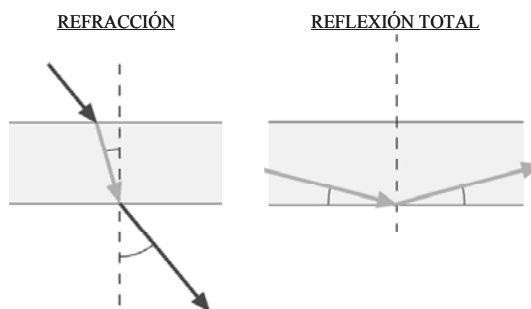


Fig. AI.14 Esquema de los fenómenos de refracción y reflexión. Cuando el ángulo de incidencia sea menor que el ángulo crítico el haz quedará retenido en el primer medio produciéndose la reflexión total interna.

A partir de este equipo se determina el mínimo ángulo de incidencia para el cual se produce la reflexión total de la muestra. El sistema de medida consta de un prisma de vidrio de elevado índice de refracción, sobre el que se coloca la probeta de vidrio con caras pulidas. Las determinaciones se realizan iluminando la muestra con luz monocromática de sodio, ya que la velocidad de propagación de las ondas es función de la longitud de onda, el índice de refracción se suele referir a una determinada. La del sodio equivale a $\lambda_D = 589 \text{ nm}$. La precisión que se alcanza es de 1.10^{-4} .

El índice de refracción de los vidrios suele oscilar entre 1.5 y 1.7.

A.I.17. NANOINDENTACIÓN

Esta técnica permite realizar indentaciones con una profundidad del orden de nanómetros y de forma no destructiva. El indentador utilizado es de tipo Berkovich (Fig. AI.15),

caracterizado por tener tres planos que confluyen en un punto (pirámide triangular), más puntiagudo y con una sección más pequeña que el indentador de Vickers de punta cuadrada. Por este motivo, esta técnica es muy empleada para recubrimientos y láminas delgadas de espesores inferiores a un micrómetro.

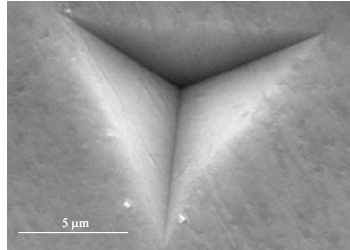


Fig. AI.15 Ejemplo de indentación con punta Berkovich.

Una vez elegidos las zonas de análisis mediante un microscopio, el nanoindentador registra de un modo continuo la carga frente al desplazamiento durante la realización de la medida. Estas cargas y descargas sucesivas dan lugar a lo que se denomina curvas características de carga y descarga. En la Fig. AI.16 se muestra una de estas curvas características y la información que puede ser extraída de las mismas. Entre ellas, la rigidez (S), que viene dada por la pendiente de la primera parte de la curva de descarga ($S=dP/dh$), la carga máxima aplicada en la indentación (P_{max}), el desplazamiento máximo (h_{max}) y el desplazamiento residual que queda tras la descarga del indentador (h_f).

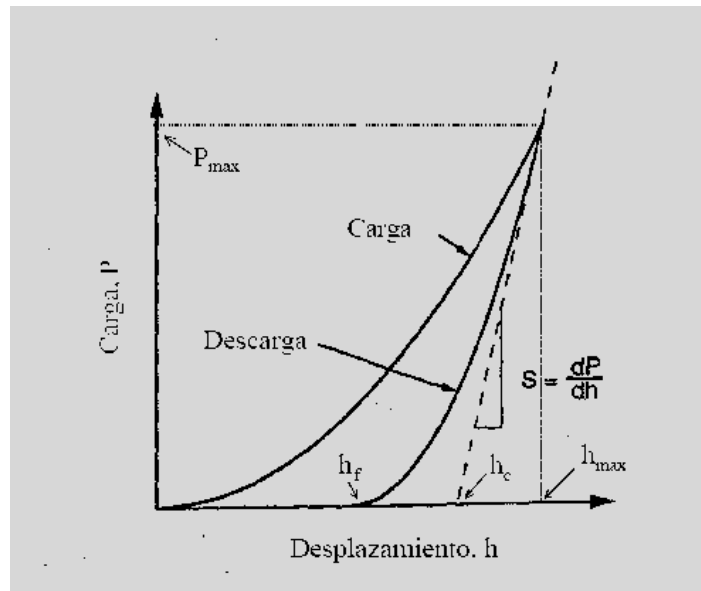


Fig. AI.16 Ejemplo de curvas características de carga-descarga.

Como vemos en esta Fig. AI.16, tras la descarga, el material no regresa al punto de máxima descarga, sino que ha recuperado parte permaneciendo en lo que se llama desplazamiento residual (h_f). Mediante el valor de este desplazamiento h_f se puede saber el grado de elasticidad del material: un comportamiento elástico recupera gran parte del

desplazamiento máximo, mientras que un material con un comportamiento plástico tendrá una recuperación muy pequeña. Este valor depende de la naturaleza del material.

A partir de los datos obtenidos de estas curvas, se realizan cálculos para obtener otro tipo de propiedades mecánicas del material, como la dureza (H), el módulo elástico (E). Estos cálculos se han llevado a cabo utilizando el método de Oliver y Pharr³²³, donde la información se obtiene a partir de la zona de carga máxima en el registro fuerza-desplazamiento.

La dureza es equivalente a la presión media bajo la punta del indentador, y es calculada como la carga aplicada dividida por el área de contacto entre el indentador y la muestra. El cálculo de la dureza se basa en determinar el área en función de la geometría del indentador y la profundidad de contacto h_c . La geometría del indentador se describe como una función de área $F(h)$ que relaciona el área de la sección del indentador con la distancia de penetración desde el vértice de la punta. La ecuación específica para un indentador de geometría tipo Berkovich es la siguiente:

$$A(h_c) = 24.5 h_c^2 \quad (\text{Ec. AI-9})$$

Dado que la punta no es perfecta, y sufre deformaciones por el uso, esta ecuación se le añade unas correcciones de la siguiente forma:

$$A(h_c) = 24.5 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots + C_8 h_c^{1/128} \quad (\text{Ec. AI-10})$$

Las constantes C_i ($i = 1, 2, \dots, 8$) se determinan experimentalmente específicamente al indentador que se emplee³²³.

Para el cálculo de h_c , se debe tener en cuenta, que en la mayoría de los casos, la curva de descarga no es una relación lineal, y por lo tanto, es necesario utilizar relaciones no lineales del tipo:

$$P = A(h - h_f)^m \quad (\text{Ec. AI-11})$$

donde P es la carga aplicada, h el desplazamiento del indentador, h_f el desplazamiento final al terminar la descarga. A y m son parámetros que se determinan mediante un análisis de regresión por mínimos cuadrados de los datos experimentales. Oliver y Pharr, establecieron la siguiente ecuación para calcular h_c :

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{dP/dh} \quad (\text{Ec. AI-12})$$

siendo dP/dh la rigidez (S) del contacto entre el indentador y la muestra, determinado de la pendiente del ajuste de la curva de descarga experimental según la ecuación AI.12. El valor de ε depende de la geometría del indentador.

Así, con el valor de h_c se calcula el área de contacto del indentador mediante la ecuación AI.9, y por último la dureza, dividiendo la carga aplicada por el área calculada.

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (\text{Ec. AI-13})$$

El módulo de elasticidad se calcula a partir de la curva de descarga, ya que es donde se produce el comportamiento elástico. Si se tiene en cuenta las propiedades elásticas del propio indentador, se define el módulo de elasticidad reducido como:

$$E_r = \left[\frac{(1 - \nu_i)^2}{E_i} + \frac{(1 - \nu_s)^2}{E_s} \right]^{-1} \quad (\text{Ec. AI-4})$$

donde ν y E son, el coeficiente de Poisson y el módulo de elasticidad, respectivamente para el indentador (i) y para la muestra (s) de estudio.

El módulo reducido se puede calcular a partir de la rigidez (S) y el área de contacto (A) como

$$E_r = \frac{S}{A} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (\text{Ec. AI-15})$$

El valor de la rigidez (S) se calcula a partir de la pendiente del ajuste por mínimos cuadrados del inicio de la curva de descarga a la función dada en la ecuación AI.12. A partir de las ecuaciones anteriores y de los valores del módulo de elasticidad y de Poisson del indentador, se puede extraer el módulo de elasticidad del material que estamos estudiando.

Se puede concluir que mediante el método de Oliver y Pharr, se pueden obtener tres magnitudes físicas directamente a partir de las curvas de carga-descarga, considerando únicamente la parte de descarga: P_{\max} , h_{\max} y dP/dh ³²⁴

V. Anexo II: Artículos publicados

Study of color and structural changes in silver painted medieval glasses

Sofía Pérez-Villar ^{*}, Juan Rubio, Jose Luis Oteo

Department of Chemistry Physics of Surfaces and Processes, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Kelsen, 5, 28049 Madrid, Spain

Received 17 April 2007; received in revised form 28 September 2007

Abstract

Silver was introduced into medieval glass by an ancient painting process using different clay minerals (ochre, illitic, montmorillonitic, and kaolinitic clays). The colorimetric properties, studied by UV–Vis spectroscopy, were dependent on the clay mineral as a result of different concentration of Ag ions diffused into the glass surface. TEM results showed the well known formation of silver nanoclusters which give the yellow coloration of the glass. The obtained results showed that clay properties such as specific surface area, pore volume and iron concentration (Fe_2O_3), are important factors that affect the yellow coloration. It is also observed that Fe_2O_3 acts as an oxidant agent for silver atoms providing the Ag_2O formation. This oxide cannot diffuse into the glass structure and avoid the ion-exchanged process. After Ag ion diffusion some structural changes occur in the glass as it has been shown by Raman spectroscopy. It is observed that the diffusion process leads to depolymerization of the glass network as it is determined by analyzing the Q'' components of Raman spectra. Two Raman bands at 148 and 244 cm^{-1} assigned to Ag–O bonds can be associated to the presence of Ag_2O on the glass painted surface.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 82.30.Hk; 61.46.tw; 78.30.-j; 78.40.-q

Keywords: Ion exchange; Mixed-alkali effect; Optical spectroscopy; SEM S100; STEM/TEM; Indentation; Microindentation; Optical microscopy; Scanning electron microscopy; TEM/STEM; Porosity; Nano-clusters; Absorption; Luminescence; Optical spectroscopy; Infrared properties; Raman spectroscopy; Soda-lime-silica; X-ray diffraction

1. Introduction

Silver stain is one of the most interesting medieval pigments that correspond to a colored superficial layer formed by silver colloidal particles, responsible for the coloration [1,2]. The silver stain was not used by glass painters prior to the fourteenth century. This decoration appeared in the early Islamic world (Mesopotamia, 700 AD) [3,4] and spread to the West through the book ‘El Lapidario del Rey Alfonso X’ which was translated into Spanish by King Alfonso in the year 1279. The formula of this pigment was found in this book [5]. Craftsmen obtained this revolutionary pigment by applying a paint containing a mixture of silver salt, clays or ochres, water and arabic rubber on the glass surface. Afterwards, the painted glass was submitted

to the heat-treatment to obtain the color [6]. This procedure is rather similar to that described by Colombari and used for painting ancient lustre pottery with gold and silver salts although in these cases the support was a lead glass [7,8].

Several authors [9–12] have demonstrated that the silver colloidal formation takes place as a result of an ionic exchange process, where silver ions are introduced into the glass structure at a temperature close to the glass-transition one. This reaction takes place during the contact of the silver ions with the glass surface. Different explanations exist about the silver coloration mechanism [9–13]. Araujo [9] explains this process as being one of silver reduction where an electron is extracted from a non-bridging oxygen atom (NBO) of the glass structure by means of the addition of alkaline ions. The use of high-field-strength ions such as Al_2O_3 limits both the number of NBOs and silver reduction and therefore, diminishes the coloration until it disappears. Inman [12] carried out structural studies by means of X-ray

^{*} Corresponding author. Tel.: +34 917 355 840; fax: +34 917 355 843.
E-mail address: sofiapv@icv.csic.es (S. Pérez-Villar).

absorption fine structure (XAFS) in aluminosilicate glasses and observed that the presence of a great quantity of NBO in the glass facilitated both the mobility of the cations and the mixed mobile ion effect (MMIE), favoring the diffusion in the glass. However, a different explanation for the silver reduction process was provided by Stookey [11] who discovered that when gold was dissolved in molten silicate glasses in an oxidized state it did not produce any coloration, and only under reducing conditions metallic gold was formed and coloration appeared at low temperatures. Similar conclusions can be applied to silver and copper. The reducing conditions can be achieved by a reducing atmosphere or by the presence of reducing agents (such as SnO or Sb₂O₃) in the glass composition [14]. On the other hand, different works [13,15–17] have also demonstrated that the incorporation of ionic silver into the vitreous structure by means of the ionic exchange processes can cause important structural alterations in the glass. By using infrared reflectance spectroscopy (IRRS) and ²⁹Si MAS-NMR Spectroscopy, Yamane et al. [13] proposed a very intuitive structural union model from the silver ions to the NBO of the glass structure. At the same time, Houde-Walter et al. [16] used the same techniques to determine the local environments of sodium and silver ions in sodium silicate glasses. This study concluded that the ion exchange with silver led to cation environments with much shorter cation-oxygen distances. All of these studies have been carried out by soaking the glass in a fused salt bath, however, medieval craftsmen used a paste where silver salt, clays, water and other additives were mixed together before painting. Very few studies have been published using the medieval painting process [18–21]. For example Roqué et al. [18] used a paste containing quartz, illite, calcite (CaCO₃), iron oxides (Fe₂O₃), gypsum (CaSO₄ · 2H₂O), tenorite (CuO) and traces of silver oxide (Ag₂O). Similarly, Pradell et al. [19] used a basic mixture consisting of illitic clay (including quartz and iron oxides), cinnabar and silver nitrate. At the same time, Jembrish-Simbürger et al. has also studied the effect of different silver compounds (AgCl, AgNO₃, Ag₂SO₄, Ag₃PO₄, Ag₂O) mixed with ochres (SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃) in the coloration obtained for a given glass [20]. However, Zhang et al. [21] used the ancient classical painting process but they only employed a mixture of Ag₂SO₄, CuSO₄, Na₂SO₄, and organic compounds such as screen oil as additive. All of these studies have confirmed the above mentioned conclusions obtained by conventional or soaking painting processes but the effect of the clay type has not been analyzed yet. The purpose of this work is to use different clays for the paint paste formulation and analyze the coloration obtained as well as their effect on the

glass structure after the ionic exchange process. This study has been carried out by means of UV–Vis spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and Raman spectroscopy.

2. Experimental

2.1. Materials

We have prepared Medieval like glass samples by using the following raw materials: SiO₂, Al₂O₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, BaCO₃, ZnO and Sb₂O₃ all of them of reagent purity grade. Mixtures corresponding to the desired composition were melted by using sintered alumina crucibles, in a propane gas–air furnace at 1450 °C, and maintained for 2 h at this temperature. The melts were quickly cooled at room temperature by pouring and pressing between two stainless steel plates. The chemical composition of the prepared glass (determined by X-ray fluorescence analysis) is reported in Table 1. This medieval glass had a glass-transition temperature (*T_g*) of 533 °C. This glass was cut into pieces of 10 × 10 × 3 mm³. As it will be commented below, in all experiments three glass pieces have been used as substrate for each silver painting reproduction.

Silver stain reproduction was obtained following the traditional techniques described in the book of Le Vieil [6]. According to this book a silver stain can be prepared by using a mixture (slurry) of Ag salts, clays, binders and water. In order to study the effect of the clay type we have used AgNO₃ as Ag salt, Arabic rubber as agglomerate and different clays including ochres (iron oxides). Prepared slurries contained 16 wt% of AgNO₃ (Merck, analytical grade), 48 wt% of commercial clays and 36 wt% of a mixture of arabic rubber and water (Henkel). All the slurries were obtained by mixing the different components during 20 min under vigorous stirring. After that, medieval glass substrates were painted on one side. The thickness of this deposit was around 10 μm as observed by optical microscopy. Then they were dried at room temperature for 2 h, and heat-treated in air at 580 °C for 2 h. A heating rate cycle of 2 °C min^{−1} for heating and 1 °C min^{−1} for cooling was used. Finally, glass painted substrates was washed with distilled water to remove any residual slurry. According to the concentration of AgNO₃ used can be calculated the amount of silver atoms deposited on the glass surface, thus the obtained value was 17 atoms per nm² for each glass piece of the above given dimensions. At the same time, the redox elements (Sb₂O₃ and Fe₂O₃) existing in the glass structure (see Table 3) can be calculated that there are 14 and 0.3 atoms, respectively, per nm² of each glass piece.

Table 1
Chemical composition of prepared medieval silicate glass

Components	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	BaO	ZnO	Fe ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Others ^a
Medieval glass (wt%)	68.32	8.35	7.20	0.03	0.17	7.95	1.94	3.94	0.02	0.86	0.64

^a Others: B₂O₃, TiO₂.

2.2. Methods

Chemical compositions of the medieval glass substrates as well as clays and ochres were analyzed by means of X-ray fluorescence (Magic Philips) working with a power of 2.4 kW and a Rh anode. The quantitative determination was carried out by means of the application IQ+ software of Panalytical-Philips.

The mineralogical composition was determined by X-ray diffraction performed on a Philips PW-1710 diffractometer using Cu K α (1.5418 Å) radiation. The data collection was carried out from $2\theta = 2$ – 70° with a step of 0.02 and an acquisition time of 0.5 s.

Particle size distribution analysis was performed with a small-angle light scattering apparatus (Malvern Master Sizer MS20, Malvern, England), equipped with a low-power (2 mW) Helium–Neon laser with a wavelength of 633 nm as the light source. The apparatus has active beam length of 2.4 mm, and it operates in the range 0.05–1000 μm .

Specific surface areas and pore size distributions of clays and ochres were analyzed with a Tri-Star 3000 (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA) in which nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77 K were determined. Samples were previously degassed at 150 °C during 20 h. The pore size distributions were obtained from the adsorption isotherms using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method in the pore range between 2 and 50 nm [22]. The specific surface areas were evaluated using adsorption data in the relative pressure range from 0.05 to 0.3 and the Brunauer–Emmet–Teller (BET) equation [23].

Visible absorbance spectra of the stained samples were measured at room temperature in the range of 300–1100 nm wavelength using a spectrophotometer (Perkin–Elmer Lambda 40) with planar soda-lime glass as the reference. From the obtained transmission spectra, color parameters have been calculated using the International Commission on Illumination (CIE) L^* , a^* , b^* recommendations according to illuminant C (CIE 1931, corresponding to the spectral distribution of medium solar light for cloudy sky) and Observer 10° [24].

Silver particle distributions in the painted glasses were observed by using a transmission electron microscope

(TEM, Hitachi-7100). Samples preparation has been carried out by two different methods: (1) simple carbon replicas from the samples surfaces were obtained from the freshly etched samples attacked with a (0.2HF + 0.8H₂O) solution [25] for 10–15 s. (2) A conventional ion milling process where the sample thinning was conducted by a dimple grinder (Gatan Model 656) followed by ion milling (Gatan Model 600). The ion milling condition was fixed to its minimal power at 5 kV and 0.5 mA for 10–15 min to suppress the sample heating [26].

Micro-Raman analysis was performed on a Renishaw InVia system equipped with a Leica microscope. The sample was focused and the area was selected to carry out the spectrum being used an amplification objective 50 \times what originated a spot of 5 nm. The excitement source was the line of 514.5 nm provided by a Laser of Ar⁺. The power of the Laser to the exit was of 25 mW, being the incident radiation on the sample of 2.5 mW. Analyzed frequencies were included between 1300 and 100 cm^{-1} . The time of exhibition for each spectrum was of 10 s being carried out 20 accumulations which the final spectrum was obtained. All analysis was carried out by duplicate on each site and the estimated average error was of 1%.

3. Results

3.1. Clays and ochres characterization

The mineralogical composition of materials used for the preparation of painting pastes, as determined by XRD, is shown in Table 2. For most of materials it is found to contain mainly clay minerals (illite, montmorillonite and kaolinite) and non-clay components such as quartz and feldspars. However, ochre materials (Red Ochre = RO and Yellow Ochre = YO) are mainly iron oxides such as hematite or goethite.

The chemical composition of clays and ochres samples is given in Table 3. According to this Table 3, it is observed that both ochres are composed mainly with iron oxides and some impurities of SiO₂, Al₂O₃ and others oxides (Cr₂O₃, TiO₂, ZnO, P₂O₅). On the other hand, the rest of clay materials present a widespread chemical composition according to their clay mineralogy. Al₂O₃ and SiO₂

Table 2
Clay mineralogical identification

Ochres and clays	Mineral identification						
	Hematite	Goethite	Quartz	Feldspars	Illite	Montmorillonite	Kaolinite
RO	X						
YO		X					
I1			X		X		X
I2			X	X	X		
I3	X		X	X	X		
I4	X		X	X	X		
M			X	X		X	
K1			X				X
K2			X				X

Table 3
Chemical composition and textural characteristics of clays and ochres used in this work

Oxides	Hematite	Goethite	Illites				Montmorillonitic	Kaolinitics	
	RO	YO	I1	I2	I3	I4	M	K1	K2
Al ₂ O ₃	0.50	0.41	14.1	13.1	15.8	16.50	9.15	17.8	36.7
SiO ₂	2.62	0.27	56.6	52.1	67.3	58.10	50.0	60.6	49.4
CaO	–	–	7.87	16.9	2.11	9.37	1.48	6.13	0.089
MgO	–	–	1.86	3.49	1.91	2.74	15.9	0.45	0.15
Fe ₂ O ₃	95.7	–	4.71	4.26	4.22	5.22	3.15	0.98	0.42
FeO	–	83.9	–	–	–	–	–	–	–
K ₂ O + Na ₂ O	–	–	3.67	3.40	5.39	5.08	5.18	3.50	0.56
Others ^a	0.47	2.72	3.68	0.84	0.92	–	0.97	–	0.18
LOI	0.71	12.7	9.80	5.91	2.35	5.91	14.5	11.0	12.5
BET surface area (m ² /g)	9.47	43.08	18.01	5.83	3.19	2.64	89.41	15.68	13.71
Pore volume (cm ³ /g)	0.032	0.041	0.038	0.019	0.011	0.011	0.065	0.052	0.051

^a Others: Cr₂O₃, TiO₂, ZnO, P₂O₅.

contents vary appreciably which indicates the heterogeneity of the mineralogical composition of the clay samples. The high weight loss-on-ignition (LOI) at 1000 °C determined for the yellow ochre is typical of the goethite material (FeO–OH) as well as the possible presence of molecular water adsorbed on it. At the same time, the LOI of the rest of the clay materials are according to their clay mineralogy. However, the red ochre has very low LOI which indicates that this material is mainly Fe₂O₃.

The study of adsorption properties of clay and ochre materials used in the staining process has been carried out by characterizing specific surface areas and porosities through nitrogen adsorption isotherms. The corresponding values are given Table 3. BET surface areas vary between 2 and 90 m² g^{−1} independently of the type of the material. On the other hand, mean particle sizes of ochre samples were close to 250 nm, whereas clays present mean values between 5 and 10 μm.

3.2. Characterization of silver stained glasses

3.2.1. UV–Vis absorption spectra and chromatic coordinates

After heat-treatment of painted glasses, it was observed an evident color variation in function of the materials (ochres or clays) used for the paste composition. It was obtained surface colored glasses from pale and light yellow to the strong yellow or amber when clays were used. However, no coloration was observed when ochres were used in the paste composition. The more intense color was obtained for glasses painted with kaolinitic clays. Fig. 1 shows UV–Vis absorption spectra for silver painted glasses as well as the spectrum for the unprepared glass (G) substrate. Spectra of glasses painted with ochre materials were similar to that of the unprepared glass (G). At the same time for the I3-PG and I4-PG painted glasses their spectra were very close to the one of the unprepared glass (G), whereas others painted glasses showed visible absorption. For those painted glasses the UV–Vis spectra presented an absorption band centered at 420 nm. This band is due to the formation and aggregation of metallic silver particles

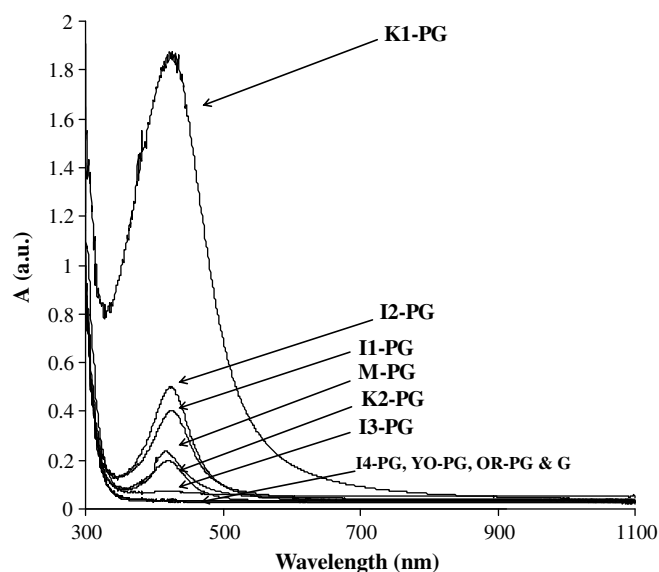


Fig. 1. UV–Vis absorption spectra of the silver-stained silicate glasses painted with different clays.

inside the glasses structure [1]. It is also well known that both the growth of cluster sizes and the increase in the cluster volume fraction cause an increased in color intensity [2] and therefore, this band is responsible for the yellow to amber color obtained in the glass substrates. In Fig. 1 it is also observed that the band intensity depends on the type of the clay mineral used for the paste composition.

From the absorption visible spectra of painted glasses, chromatic coordinates have been calculated according to illuminant C [24]. The corresponding chromatic coordinate values are given in the Table 4. In accordance with Table 4, the unprepared glass (G) presents a brightness close to 100 ($L^* = 97$). However, for the painted glasses the brightness decrease reaching a minimum value of $L^* = 73$ for the K1-PG sample which presented an amber color. On the other hand, a^* and b^* coordinates are close to 0 for the G sample, and they increase for painted glasses. The high variation is observed for the b^* parameter which

Table 4
Optical aspect and chromatic coordinates of painted medieval glasses

Samples	Optical aspect	L^*	a^*	b^*
RO-PG	None	96.51 ± 0.02	-0.04 ± 0.02	0.15 ± 0.02
YO-PG	None	96.31 ± 0.02	-0.02 ± 0.02	0.14 ± 0.02
I1-PG	Yellow	93.64 ± 0.31	-5.50 ± 0.17	24.95 ± 0.59
I2-PG	Yellow	94.11 ± 0.67	-6.70 ± 0.40	31.32 ± 2.85
I3-PG	Pale yellow	95.08 ± 0.65	-0.13 ± 0.41	1.49 ± 0.95
I4-PG	None	95.32 ± 0.25	-0.06 ± 0.42	0.42 ± 0.65
M-PG	Light yellow	95.17 ± 0.50	-2.90 ± 0.23	11.90 ± 0.45
K1-PG	Yellow	73.17 ± 0.68	13.25 ± 0.74	81.50 ± 1.90
K2-PG	Amber	91.52 ± 0.91	-4.22 ± 0.79	35.96 ± 0.63
G	None	97.61 ± 0.02	-0.06 ± 0.02	0.25 ± 0.02

corresponds to the yellow zone according to CIELab classification.

3.2.2. Transmission electron microscopy

Fig. 2 shows TEM micrographs obtained after ion exchange process of some painted samples. This was gained information and was demonstrated the presence of silver particles distributed in the glass. Fig. 2(a), obtained after ion milling shows the presence of silver nanoparticles into the glass structure. These nanoparticles present a mean particle size between 5 and 10 nm. Similar micrographs showing a homogeneous silver distribution were obtained for other painted glasses. However, from TEM micrographs obtained from carbon replicas of freshly etched surfaces (Fig. 2(b)–(e)), it can be observed that such silver nanoparticles tend to agglomerate and form silver colloids. Sample I4-PG shows isolated dispersed Ag colloids with varied sizes and, on the other hand, samples I1-PG, M-PG and K2-PG show an increase on both number and sizes of Ag colloids although the concentration of silver nitrate used in the painting paste was the same for all cases. Silver colloid sizes vary between 20 and 200 nm. However, the K1-PG sample also presents a massive precipitation of silver colloids as high as 500 nm.

TEM micrographs for the rest of samples (I2-PG, I3-PG, K2-PG, YO-PG and RO-PG) present similar characteristics as those observe in Fig. 2 although they have been not showed here. Samples without coloration, YO-PG and RO-PG, showed low degree of aggregation such as sample I4-PG, and other samples painted with illitic clays (I2-PG and I3-PG) present similar TEM micrographs to the I1-

PG sample. Likewise the sample K2-PG present both high aggregation degree and silver colloid sizes as it that of the K1-PG sample, both painted with kaolinitic clays.

3.2.3. Raman spectra

According to absorption visible spectra and TEM results it must be concluded that Ag ions are diffused into the glass structure in different concentrations depending on clay or ochre materials used for the paste formulation. This process can cause alteration in the glass structure due to the presence of Ag colloidal particles. Such glass alterations have been analyzed by means of Raman spectroscopy. Fig. 3 shows the Raman spectra for unprepared and painted glasses recorded between 100 and 1300 cm^{-1} . It can be observed that all spectra present two clearly differentiated regions: one of them between 400 and 700 cm^{-1} and the second between 900 and 1300 cm^{-1} . According to the literature, the first region is mostly associated with bending vibrations of the polymerized glass structure, and the second region with stretching vibrations of mostly depolymerized silicate species [27–30]. The high wave number region of the spectra is characteristic of silicate glasses with high alkali content and contains information of NBOs existing on the glass structure [27–29,31,32]. All of Raman spectra present three important peaks at 1090, 790 and 550 cm^{-1} . The 1090 cm^{-1} peak is associated to Si–O–Si stretching modes in which the bridging oxygen atom moves parallel to the Si–Si axis. The peak located at 790 cm^{-1} is associated with the network structure of the SiO_2 glass [32]. At the same time, the peak at 550 cm^{-1} may corresponds to vibrationally isolated 4-membered rings of SiO_4 tetrahedra in the silica structure [32]. All of these peaks present some shoulders which also can be assigned to different stretching and bending Si–O–Si modes of the silica network [32]. In these spectra it can be observed how the presence of such shoulders modify the mean Raman peaks of the G sample indicating that the glass network is altered during coloration. Finally, it is also observed that for K1-PG, K2-PG, I1-PG and I2-PG painted glasses a new peak at 148 cm^{-1} appears with a shoulder at 244 cm^{-1} . A peak between 200 and 240 cm^{-1} has been shown by Maruszewski et al. for Ag-doped silica spheres prepared by the sol–gel process [33]. Both, peak and shoulder result for painted glasses whose color is more

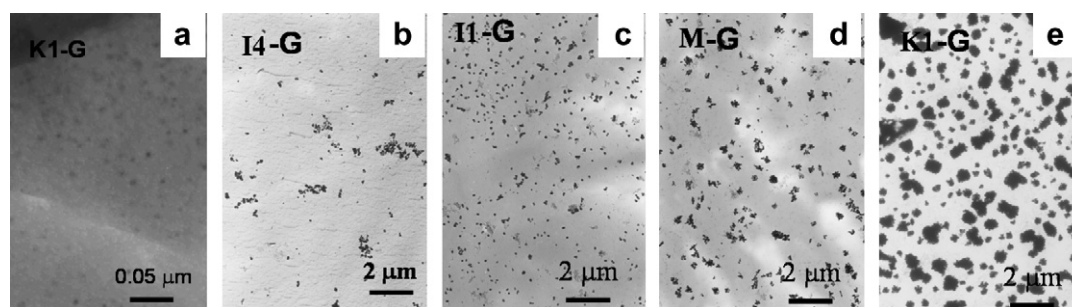


Fig. 2. TEM images obtained after ion-exchanged process for the samples used in this work.

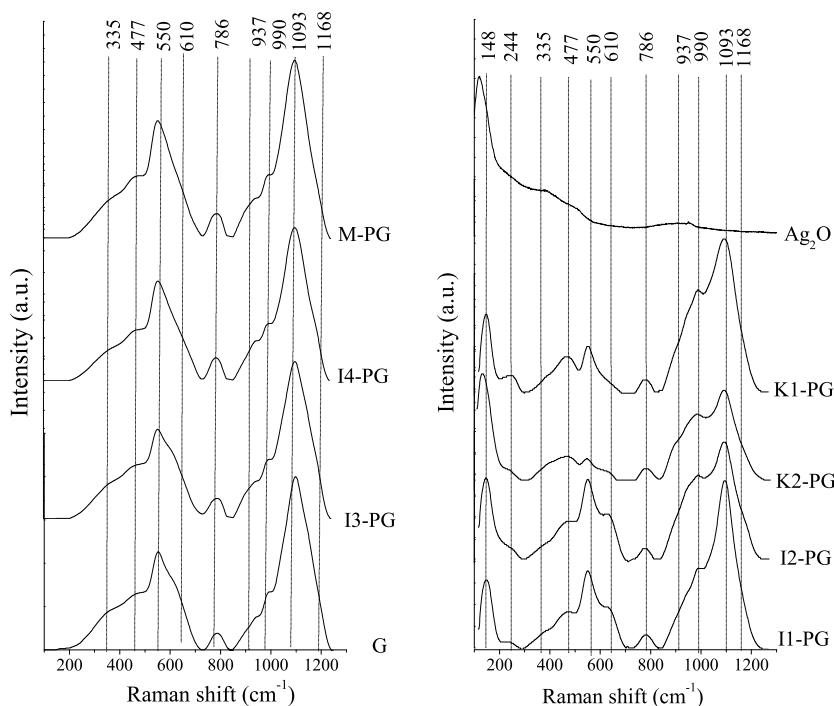


Fig. 3. Raman spectra of original and silver painted glasses (ochre painted glasses show Raman spectra similar to original glass).

intense (see Table 4), and can be assigned to the presence of Ag_2O existing on the glass surface as will be commented below. In accordance to this, the Raman spectrum of Ag_2O is also showed in this Fig. 3 as reference.

4. Discussion

According to the above mentioned results, it is clear that for a similar silver concentration the color coordinates obtained for painted glasses indicate an evident change in the color that depends on the type of clay or ochre used for the slurry preparation. Moreover the color is due to the formation of silver atoms that aggregates to form metallic clusters as it has been evidenced by means of TEM. These clusters give place to the band at 420 nm [1,2] observed by means of visible absorption spectrophotometry in Fig. 1. The absorption peaks correspond to the surface plasmon resonance (SPR) of silver clusters [34]. The average cluster radii R can be calculated according to Doyle [35] from the absorption spectra using the equation

$$R = \frac{V_f \lambda_p^2}{2\pi c \Delta\lambda}, \quad (1)$$

where V_f is the Fermi velocity of the electrons in bulk metal (silver = $1.39 \times 10^8 \text{ cm s}^{-1}$), $\Delta\lambda$ is the full width at half maximum (FWHM) of the absorption band and it is related with the size of nanoclusters [36], and λ_p is the characteristic wavelength at which surface plasmon resonance (SPR) occurs, both determined from an optical absorption spectrum. Based on this formula, the calcu-

lated average diameter of Ag nanoparticles in painted glasses varies between 1 and 2 nm, a result which is very close to the mean particle size observed by TEM in Fig. 2(a) (between 5 and 10 nm). This indicates that most of the nanoclusters (Fig. 2(b)–(e)) whose sizes vary between 20 and 200 nm are formed of silver nanoparticles whose sizes are between 5 and 10 nm as TEM indicates or between 1 and 2 nm according to Eq. (1) and UV spectra [37].

Silver coloration involves an ion exchange or diffusion process where silver cations diffuse into the glass structure and at the same time alkaline (Na^+ and K^+) ions diffuse out of the glass surface during firing [19]. Such alkaline ions must be retained by clays or ochres used in the painting paste. Therefore, in this process an important factor must be specific surfaces and pore volumes of the corresponding clays and ochres. Fig. 4 shows relationships between b^* color coordinate of painted glasses with both specific surfaces and pore volumes of clays and ochres used for the painting pastes. According to this Fig. 4 it shows that a linear correlation appear between b^* and both surface areas and pore volumes of illite and kaolinite clays, and that no correlation exists for ochres and montmorillonite. It is well known the highest swelling capacity of montmorillonite clays as well as the highest water absorption [38]. At the same time montmorillonite clay minerals are widely used for obtaining metal-pillared materials due to their basal spacing as well as their porosity and surface area characteristics [39]. According to Table 3, the studied montmorillonite clay has the highest surface area and the lowest pore. These results indicate that this clay must adsorb a high

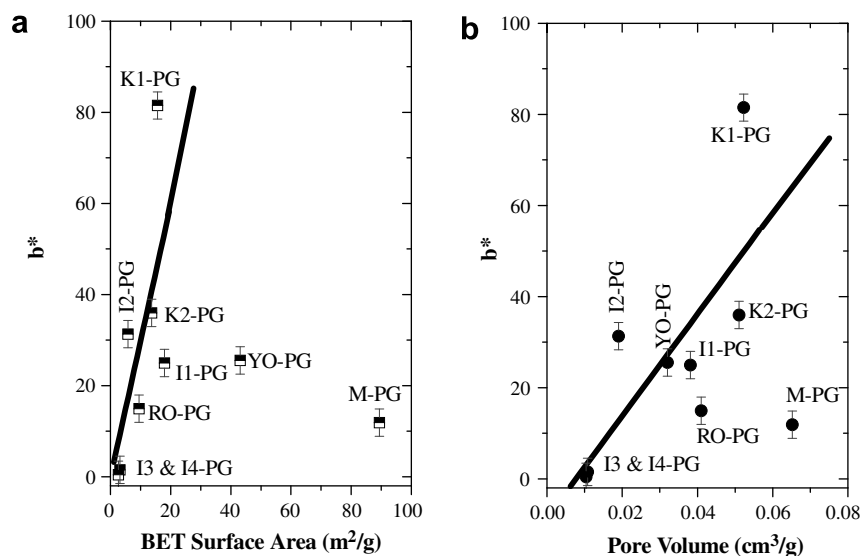


Fig. 4. b^* color coordinate of painted glasses versus specific surface area BET (a), and pore volume (b) of clays (lines are only for guiding the eye).

quantity of water and AgNO_3 used for the painting paste and that the diffusion of Ag ions must be restricted due their low pore size [35]. However, ochre materials do not present the montmorillonite behavior and they also do not give color to the glass though their surface areas and pore volumes are of the same order of illite and kaolinite clays ones. Therefore another factor must be taken into account for the color development on the glass surfaces.

We have carried out different plots of b^* values against other clay and ochres properties such as pore size, pore areas, particle sizes and chemical compositions, and the only unambiguous correlation has been found with iron concentration. Fig. 5 shows the relationship between b^* coordinate and the concentration of iron oxide in the painting pastes. Because the yellow ochre is mainly FeOOH (see Table 3), we have calculated the corresponding Fe_2O_3

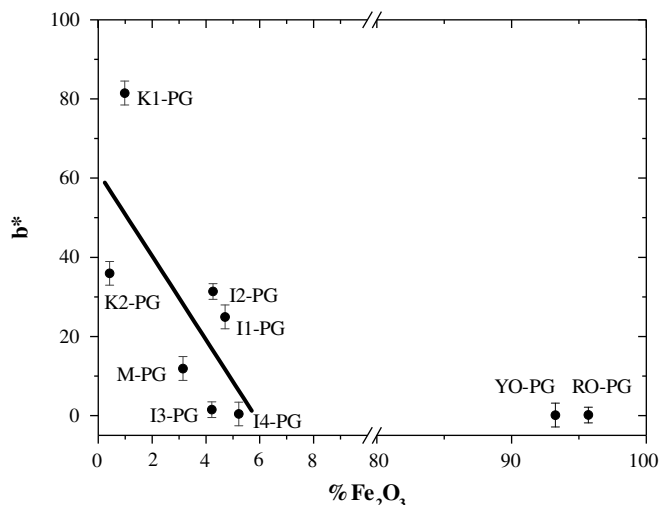


Fig. 5. b^* color coordinate of painted glasses versus iron oxide concentration in clays (line is only for guiding the eye).

value in order to use the same oxide composition for all samples. In Fig. 5 it is observed that for iron oxide concentrations higher than 6 wt% not yellow coloration appear in the glass. Therefore, the presence of iron oxide in the painting paste influences the glass coloration and must be concluded that the high iron oxide concentration, the lower glass coloration.

As it has been mentioned before, the mechanism responsible for glass coloration by using silver pastes involve the ion exchange between the painting paste and the surface of the glass. In this process, silver ions (Ag^+) must be firstly formed and secondly be exchanged by either Na^+ and/or K^+ ions on the glass surface, and finally reduced to Ag^0 colloids inside the glass. Glass coloration can be obtained by using different Ag sources such as Ag films [40], Ag_2SO_4 mixed with oil [21] and molten AgNO_3 [41] and in all cases Ag^+ ions are formed and diffused into the glass structure at temperatures between 300 and 600 °C resulting in colored glasses. Gil et al. [42] based on the results of Duffy [43] have also found that the glass coloration, due to Ag^0 colloids, is only obtained if thermoreducing agents such as As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , etc. are present in the glass structure. In such coloration due to thermoreducing agents has been established a redox equilibrium. The role of different elements, Sn, Fe, Sb, Pb, etc. on redox equilibrium in silicate glasses has been well documented for decades by Schreiber [44–46] and has been discussed recently by Colomán and Truong [8,47]. Whereas studies carried out by Schreiber are based on the redox equilibrium in bulk glasses, those of Colomán are related to what occurs on the surface after the painting paste deposition. Taking into account that we have used the same glass substrate and that the oxygen diffusion is very low, then redox reactions occurring in the bulk glass must be independent on the glass composition as Schreiber have shown [44–46]. Therefore, such redox reactions must be occur on the glass surface before silver ions diffuse into the bulk glass structure.

In this sense, Colomban [8,47,48] has carried out several studies about lustre coloration in ancient pottery where the metallic coloration is obtained by a mechanism similar to diffusion process. In this case the lustre formation depends on the painting paste composition and mainly on the role of vinegar (acetic acid) and clay–ochre ratio. The acetic acid allows the formation of pores by partial dissolution of lead oxide-based glaze. Silver and copper salts diffuse into such pores where are partially reduced to silver and copper colloids due to the reducing atmosphere formed during acetate decomposition.

This explanation for the lustre color formation on the surface of ancient pottery is adequate for lead–silica glaze compositions where the reaction of acetic acid can take place. However, in our case lead is absent in the glass composition and we have not used acetic acid that could react with the glass surface. Therefore, a different mechanism must be taken into account for glass coloration. According to results of Fig. 5 the presence of iron oxide in the clays and ochres used for the painting pastes can diminish or avoid the diffusion process of Ag⁺ ions into the glass structure. This result can be explained by the oxidation catalyst properties of iron oxides [49–52]. It is well known that Fe₂O₃ is an active catalyst for the oxidation of most hydrocarbons, and that their oxidation effectiveness depends on their surface properties, e. g. surface area and porosity, surface defect concentrations, as well as on the particle size and the strength of the Fe–O bond of the oxide [51,52]. High surface area Fe₂O₃ oxides are found to be the most active catalyst for oxidation. It has been also found that FeOOH nanoparticles are effective oxidants in absence of oxygen [49]. Although this oxidation catalysis of iron oxides have been always tested for liquid and gases, it is possible to assume the same effect in the presence of Ag⁺ ions. Therefore, the presence of iron oxides can oxidize Ag⁺ ions to Ag₂O which cannot diffuse into the glass structure and then not coloration would be obtained in the painted glass. The following equations must be then proposed:



Also, as we have used in all cases an oxidizing atmosphere Fe₂O₃ is recovered by the oxidation of the FeO formed.

According to this conclusion, the low colored glasses must present lower Ag⁰ clusters in its structure. Because these clusters are formed by the reduction process of the Ag⁺ diffused ions into the glass structure, and the corresponding removing alkali ions from it, the glass structure must present some changes. These changes have been analyzed by means of Raman spectroscopy.

The analysis of Raman spectra of Fig. 3 have been carried out by spectral deconvolution assuming that all Raman bands are of Gaussian form. Gaussian fitting of any spectrum where most of the bands are overlapped typically results in non-unique solutions. In order to minimize effects of this problem, each Gaussian peak used in the fit-

ting was previously established according to literature reviews of different medieval glasses [50–52]. After that, each band was defined by a peak frequency, area, and width. Initially, peak frequencies, areas, and widths were determined for the unprepared glass (G) and the corresponding values were used as starting points for fitting the spectra of the other painted glasses in the order of increasing color intensity. Whenever a new band was needed for a best fitting of the experimental spectrum it was added to the other ones. In this procedure only peak areas were allowed to vary freely, while the peak frequency and width values for each peak were heavily constrained at or near the unprepared glass values. Besides, during a typical fitting run, parameters for each peak were varied individually while parameters for the neighboring peaks were held constant. This provided more consistent fitting results from one spectrum to another, rather than starting from arbitrary peak parameter values for each glass. Fig. 6 shows typical deconvolutions for the G sample and three painted ones. Band wavenumbers and bond assignments suggested for deconvolutions of Fig. 6 are listed in Table 5.

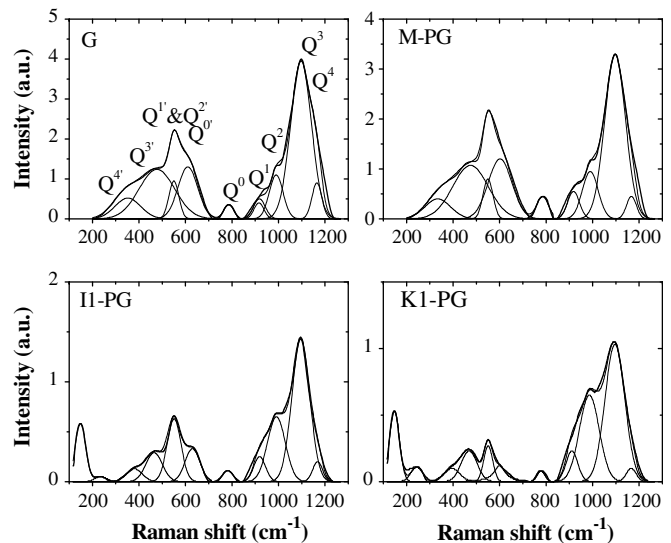


Fig. 6. Spectral deconvolution of NPG and some silver painted glasses.

Table 5
Raman bands wavenumbers and assignments

Frequency (cm ⁻¹)	Assignment suggested
1168	ν Si–O Q ⁴
1096	ν Si–O Q ³
1035–1040	ν Si–O Q ²
937–934	ν Si–O Q ¹
800	ν Si–O Q ⁰
610	δ Si–O–Si Q ^{0'}
550	δ Si–O–Si Q ^{1'} & Q ^{2'}
477–465	δ Si–O–Si Q ^{3'}
390	δ Si–O–Si Q ^{4'}
245	Ag ₂ O
150	Ag ₂ O

As it was mentioned for Fig. 3 results, all spectra present two distinct regions, one between 400 and 700 cm^{-1} and other between 900 and 1300 cm^{-1} . According to the literature, for the high frequency region different spectral components (Q^n) can be assigned to stretching vibrations of bridging oxygen per silica tetrahedron in the glass structure [50–52]. When the number of bridging oxygens are zero, one, two, three or four, these components are noted as Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 and Q^4 , respectively, and they give Raman bands at ca. 800–850 cm^{-1} , 950 cm^{-1} , 1050–1100 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} and 1150–1250 cm^{-1} , respectively. On the other hand, after deconvolution four bands appear at ca. 620–630 cm^{-1} , 525–550 cm^{-1} , 455–475 cm^{-1} and 370–395 cm^{-1} . Here two assignations are found in the literature: one of them assumes that in this region appear the bending vibrations of bridging oxygen with the above peak frequencies corresponding to $Q^{0'}$, $Q^{1'}$, $Q^{2'}$, $Q^{3'}$ and $Q^{4'}$ components, respectively, and the other assignation considers that such peaks are due to defect structures, three member rings, isolated four-member rings, long-chain species (lineal polymerization) and three-dimensional polymerization, respectively [32]. In this work, we have used the first one assignation because nowadays it is more used for analyzing medieval painted glasses [50–52].

Fig. 7 shows the areas of the high frequency components for the unprepared and painted glasses as a function of the b^* color coordinates. Taken into account that the more b^* value the more Ag^0 colloids inside the glass structure, it must be concluded that the exchange of Ag^+ ions by K^+ and Na^+ ions leads to structural changes of the glass network. Roy et al. [41] have shown that if the exchange process is carried out at temperatures much lower than the glass-transition temperature (T_g) of the glass (250 °C below) the glass structure does not change even for a period of 8 h of treatment. However, medieval glass painters used temperatures close to the T_g of the glasses to be painted, normally very close to 600 °C, as it has been used

in this work and, therefore the glass structure must suffer important changes as it is observed in this Fig. 7. According to Fig. 7 the unprepared glass consists of mainly Q^3 units with low concentration of Q^2 units and a very low concentration of Q^4 , Q^1 and Q^0 units. Whenever Ag^+ ions diffuse into and alkaline ions diffuse out to the glass network some changes are produced: firstly, Q^0 , Q^1 and Q^2 units show an increase while Q^4 and Q^3 units decrease, and secondly, it is observed an clear relationship between Q^n units and b^* parameter existing a slope change at b^* values close to 35. In accordance to these results it may be concluded that Q^4 and mainly Q^3 units are broken during the diffusion of Ag^+ and alkaline ions to give Q^2 , Q^1 and Q^0 units. If a straight line is plotted for the Q^3 and Q^2 units between $0 < b^* < 35$, the corresponding slopes are -0.58 and 0.61 , respectively, a very close values which indicate that most of the Q^2 units correspond to the depolymerization of Q^3 ones. This process leads to a more weak glass structure of higher chemical attack by moisture and other agents as it has been observed in different medieval painted glasses [53–55].

On the other hand, the observed slope changes for Q^n units at b^* values close to 35 is an interesting result that may be studied. More work is needed to understand this relationship. This slope change occurs for both of the kaolinitic clays used in the painting paste and as a first approximation it is supposed to be due to the concentration of Ag^+ ions or Ag^0 clusters in the glass network. When analyzing the TEM micrographs for both K1-PG and K2-PG samples it is observed that the average cluster sizes are 200 and 160 nm respectively, a result which is in accordance with their b^* values. At the same time determining the Ag concentration on the surface of the respective glasses appears that the K1-PG contains a higher concentration than K2-PG. Therefore, it is observed a stabilization of the Q^n units for both samples (Fig. 7) indicating that from a given Ag concentration in the glass network, the new Ag^+ ions that diffuse into it does no cause any higher destroy of the silica polymerization degree. Baia et al. have found the existence of a depolymerization process of the glass network when silver nanoclusters grow inside the glass structure and that this process is more pronounced for the nanoparticles of high dimensions [56].

The above results indicate that the diffusion process leads to a depolymerization of the glass network because Q^4 and Q^3 units decrease and Q^2 , Q^1 and Q^0 increase. However, it must be considered the fact that the presence of metal nanoparticles in a dielectric matrix modifies the Raman interaction when the exciting laser line is close to that of the Plasmon energy. In the later case the region probed by Raman scattering is limited to the metal particle environment and hence a more depolymerized network can be observed than in the mean structure. Taken into account that silver ions are exchanged with sodium and potassium ions which are located around to Si–O broken bonds (NBOs), then the diffused silver ions must be located close to these NBOs which are mainly responsible for the Q^2 , Q^1

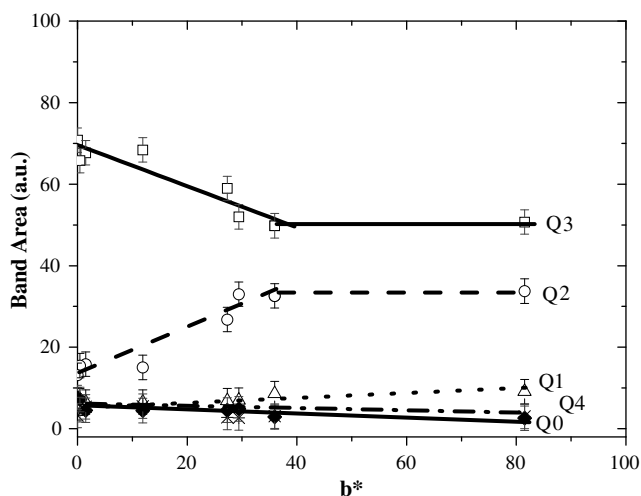


Fig. 7. Area of the different Q^n components plotted as a function of b^* color coordinate (lines are plotted for guiding the eye).

and Q^0 units. When such silver ions are reduced to Ag^0 and form silver colloids, they remain close to such Q^n units and then their Raman spectra can be enhanced. This phenomenon is known as surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) and it is highly used for characterizing different materials. In accordance to this phenomenon, the Raman spectra of K2-PG and K1-PG samples (Fig. 3) with their large intensity of the 550 cm^{-1} Si–O bending component also exhibit large Plasmon absorption as it is observed in Fig. 1. In this way the Raman analysis highlights the modifications due to Ag^0 incorporation [7,58,59]. These modifications of the glass structure must be study by the depolymerization degree as it is now commented.

Colomban [31] has shown that it is possible to follow the depolymerization by the ratio of the Q^n stretching and bending bands that appear between 900 and 1300 cm^{-1} and 400 – 700 cm^{-1} , respectively. These spectral regions are observed in all Raman spectra and can be clearly seen in Figs. 3 and 6. Fig. 8 shows the ratio $A_{400-700}/A_{900-1300}$ or polymerization index (PI) according to Colomban, for the studied samples [57]. Here it is observed a decrease in such ratio when the b^* color parameter increases. Colomban [31] have shown that high PI values correspond to silica-rich networks while low values correspond to modifier-rich and silica-poor compositions. Because in our work alkaline or modifier ions are removed from the glass network by the diffusion process, the observed decrease of PI indicates that the glass network is depolymerizing during the diffusion process, a result that confirms the above mentioned Q^n variation. It must be concluded that during the diffusion process the movements of alkaline and silver ions broke Si–O–Si bonds that do not polymerize in part due to two effects: the treatment temperature is so low or the Ag^0 clusters do not permit to form new bonds.

Finally, painted glasses where b^* values are higher than 25, Raman spectra show an important band and a shoulder at 148 and 244 cm^{-1} , respectively. Both peaks appear in the

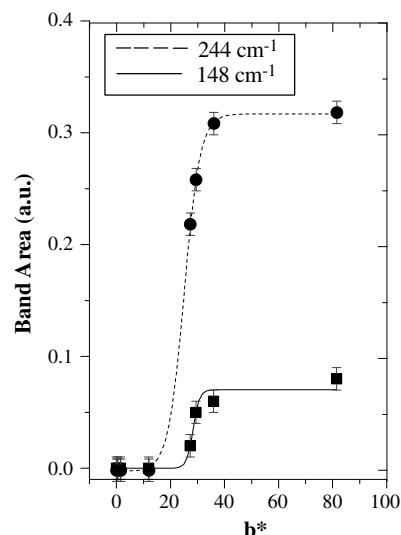


Fig. 9. Band area variation of the 148 and 244 cm^{-1} Raman peaks as a function of b^* coordinate (lines are only for guiding the eye).

Raman spectrum of Ag_2O as it has been shown in Fig. 3. Fig. 9 shows the behavior of both peaks as a function of b^* . It is clear that both peaks are related with b^* coordinate and could be associated to the presence of Ag_2O on the glass painted surface. This Ag_2O must be formed according to the reaction (2) given before. Millar et al. and Bañares have found a peak at 228 cm^{-1} for Ag_2O heated in oxygen and was assigned to weakly adsorbed molecular and/or atomically adsorbed oxygen on Ag_2O [60,61]. At the same time, Wang et al. have assigned the band at 240 cm^{-1} to the interaction of polycrystalline silver, $Ag(110)$, with oxygen [62]. Badr et al. have also assigned bands close to 200 cm^{-1} to the Ag–O bond vibration of polyvinyl alcohol doped with Ag nanoparticles [63]. Therefore, bands at 148 and 244 cm^{-1} are due to the presence of Ag–O bonds on the glass surface. However, the absence of these peaks in Raman spectra of painted glasses with b^* lower than 25 indicates that such peaks are not due to Ag^0 clusters formed inside the glass. Taken into account that Ag_2O does not give color to the glass but Ag^0 colloids do, it must be concluded that some of the Ag^+ ions existing on the glass surface or that are diffused into the glass network are oxidized to Ag_2O and are not removed during cleaning with water as it has been mentioned in the Section 2.

5. Conclusions

Silver stain is an ancient pigment formed by applying a paint mixture on the glass surface. This mixture contains a silver salt, clays or ochres, water and Arabic rubber. In this work this paint mixture has been prepared using ancient recipes and applied on a glass surface the color and structure of the glass network has been studied. Here, it has been shown that physical and chemical characteristics of mineral clays and ochres can influence in the coloration process. Coloration is due to the formation of Ag clusters

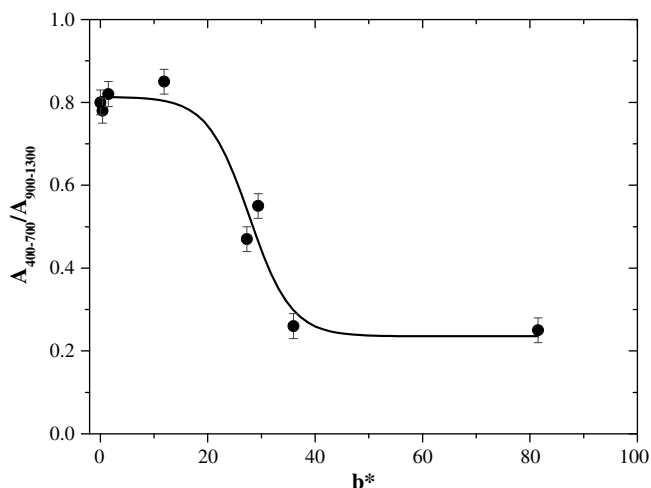


Fig. 8. Polymerization index of painted glasses (line is only for guiding the eye).

inside the glass network by a diffusion process where alkali ions are diffused outside the glass surface. It has been observed that increasing both specific surface areas and pore sizes results in an increase in coloration. However if the pore size is lower than 7 nm the alkaline diffusion decreases as coloration does. The increase in the Fe_2O_3 concentration causes a decrease in the coloration process and for Fe_2O_3 concentrations higher than 6 wt% no coloration appears. In accordance with Raman spectra, this result has been assigned to the oxidation of Ag ions to Ag_2O species by the presence of Fe_2O_3 .

Silver diffusion into the glass network and the corresponding alkali ion removing cause some alteration in the glass structure as it has been determined by means of Raman spectroscopy. The diffusion process leads to a depolymerization of the glass network (Q^4 and Q^3 units decrease and Q^2 , Q^1 and Q^0 increase). However, this depolymerization process occurs for color values between $0 < b^* < 35$. For b^* values higher than 35 the depolymerization process seems to reach a plateau indicating that new Ag^+ ions that diffuse into it does not cause any higher destroy of the silica polymerization degree.

Acknowledgements

This work was supported by the Ministerio de Educación y Ciencia of Spain by the Project Ref. CTQ2006-15692-C02-02.

Stimulating discussions with Professor P. Colomban and S. Sánchez-Cortés throughout the course of this work are gratefully acknowledged.

References

- [1] C. Gil, M.A. Villegas, J.M. Fernandez Navarro, J. Mater. Sci. 40 (23) (2005) 6201.
- [2] C. Gil, M.A. Villegas, Mater. Chem. Phys. 88 (2004) 185.
- [3] O. Bobin, M. Schvoerer, C. Ney, M. Rammah, B. Pannequin, E. Cilia Platamone, A. Daoulati, R.P. Gayraud, COLOR Res. Appl. 28 (5) (2003) 352.
- [4] A. Caiger-Smith, Luster Pottery Techniques, Tradition and Innovation in Islamic and Western world, Faber and Faber, London, 1989.
- [5] N. Heaton, J. Brit. Soc. Master Glass-Painters 48 (1947) 9.
- [6] M.M. Académie des Sciences, Description des arts et métiers (5), Paris [s.n.], 1774.
- [7] C. Mirguet, P. Fredrickx, P. Sciau, P. Colomban, Phase Trans. 81 (2–3) (2008).
- [8] P. Colomban, Revue Céramique & Verre 139 (2004) 13.
- [9] R. Araujo, Appl. Opt. 31 (1992) 5221.
- [10] T. Yano, K. Azegami, S. Shibata, M. Yamame, J. Non-Cryst. Solids 222 (1997) 94.
- [11] S.P. Stookey, J. Am. Ceram. Soc. 32 (8) (1949) 246.
- [12] J.M. Inman, S.N. Houde-Walter, B.L. McIntyre, Z.M. Liao, R.S. Parker, J. Non-Cryst. Solids 194 (1996) 85.
- [13] M. Yamane, S. Shibata, A. Yasumori, T. Yano, H. Takada, J. Non-Cryst. Solids 203 (1996) 268.
- [14] S.E. Paje, M.A. García, J. Llopis, M.A. Villegas, J.M. Fernández Navarro, Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 71C (1998) 440.
- [15] G.N. Greaves, S.J. Gurman, C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, S.N. Houde-Walter, C.M.B. Henderson, Philos. Mag. A 64 (1991) 85.
- [16] S.N. Houde-Walter, J.M. Inman, A.J. Dent, G.N. Greaves, J. Phys. Chem. 97 (1993) 9330.
- [17] C. Huang, A.N. Cormack, J. Chem. Phys. 93 (1990) 8180.
- [18] J. Roqué, J. Molera, P. Sciau, E. Pantos, M. Vendrell-Saz, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 3813.
- [19] T. Pradell, J. Molera, J. Roqué, M. Vendrell-Saz, J. Am. Ceram. Soc. 88 (5) (2005) 1281.
- [20] D. Jembrih-Simburger, C. Neelmeijer, O. Schalm, P. Fredrickx, J. Anal. Atom. Spectrom. 17 (2002) 321.
- [21] A.Y. Zhang, T. Suetsugu, K. Kadono, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 44.
- [22] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
- [23] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- [24] K. Nassau, The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color, John Wiley and Sons, 1983.
- [25] M. Suszynska, L. Krajczyk, Z. Mazurkiewicz, Mater. Chem. Phys. 81 (2003) 404.
- [26] M.S. Kim, H.G. Kim, Mater. Charact. 53 (3) (2006) 245.
- [27] L. Robinet, C. Coupry, K. Eremin, C. Hall, J. Raman Spectrosc. 37 (2006) 789.
- [28] P. McMillan, Am. Mineral. 69 (1984) 622.
- [29] T. Furukawa, K.E. Fox, W.B. White, J. Chem. Phys. 75 (1981) 3226.
- [30] B.O. Mysen, J.D. Frantz, Contrib. Mineral Petrol. 117 (1994) 1.
- [31] Ph. Colomban, J. Non-Cryst. Solids 323 (2003) 180.
- [32] D.W. Matson, S.K. Sharma, J.A. Philpotts, J. Non-Cryst. Solids 58 (1983) 323.
- [33] K. Maruszewski, M. Jasierski, D. Hreniak, W. Strek, K. Hermanowicz, K. Heiman, J. Sol-Gel Sci. Technol. 26 (2003) 83.
- [34] M. Vollmer, U. Kreibitz, Optical Properties of Metal Clusters, Springer Series in Materials Science, Springer, Berlin, 1995.
- [35] W.T. Doyle, Phys. Rev. 111 (1958) 1067.
- [36] R.L. Zimmerman et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 141 (1998) 308.
- [37] H. Zeng, J. Qiu, X. Jiang, C. Zhu, F. Gan, J. Cryst. Growth 262 (2004) 255.
- [38] B. Erdogan, S. Demirci, Appl. Clay Sci. 10 (1996) 401.
- [39] R.A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, Pure Appl. Chem. 71 (12) (1999) 2367.
- [40] S. Takeda, K. Yamamoto, K. Matsumoto, J. Non-Cryst. Solids 265 (2000) 133.
- [41] B. Roy, H. Jain, S. Roy, D. Chakravorty, J. Non-Cryst. Solids 222 (1997) 102.
- [42] C. Gil, M.A. Villegas, J.M. Fernández-Navarro, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 1882.
- [43] J.A. Duffy, J. Non-Cryst. Solids 196 (1996) 45.
- [44] H.D. Schreiber, S.J. Kozak, R.C. Merkel, G.B. Balazs, P.W. Jones, J. Non-Cryst. Solids 84 (1986) 186.
- [45] H.D. Schreiber, N.R. Wilk, C.W. Schreiber, J. Non-Cryst. Solids 253 (1999) 68.
- [46] S.B. Donald, A.M. Swink, H.D. Schreiber, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 539.
- [47] Ph. Colomban, C. Truong, J. Raman Spectrosc. 35 (2004) 195.
- [48] Ph. Colomban, G. Sagon, X. Laurel, J. Raman Spectrosc. 32 (2001) 351.
- [49] P. Li, D.E. Miser, S. Rabiei, R.T. Yadav, M.R. Hajaligol, Appl. Catal. B: Environ. 43 (2003) 151.
- [50] T. Kawabata, Y. Ohishi, S. Itsuki, N. Fujisaki, T. Shishido, K. Takaki, Q. Zhang, Y. Wang, K. Takehira, J. Mol. Catal. A: Chem. 236 (2005) 99.
- [51] I.S. Metcalfe, Solid State Ionics 134 (2000) 51.
- [52] G. Neri, L. Bonaccorsi, A. Donato, C. Milone, M.G. Musolino, A.M. Visco, Appl. Catal. B: Environ. 11 (1997) 217.
- [53] R.G. Newton, Glass Technol. 26 (1985) 21.
- [54] M. Schreiner, Glastechn. Ber. 61 (7) (1988) 197.
- [55] B. Messiga, M.P. Riccardi, J. Cult. Heritage 7 (2006) 334.

- [56] L. Baia, D. Muresan, M. Baia, J. Popp, S. Simon, *Vib. Spectr.* 43 (2007) 313.
- [57] Ph. Colomban, A. Tournie, L. Bellot-Gurlet, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 841.
- [58] Ph. Colomban, H.D. Schreiber, *J. Raman Spectrosc.* 36 (2005) 884.
- [59] G. Gouadec, Ph. Colomban, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* (2007), doi:[10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.001](https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.001).
- [60] G.J. Millar, M.L. Nelson, Ph.J.R. Uwins, *Catal. Lett.* 43 (1997) 97.
- [61] M.A. Bañares, in: B.M. Weckhuysen (Ed.), *In situ spectroscopy of catalysts*, American Scientific Publishers, California (USA), 2004, p. 59, 4.
- [62] C.B. Wang, G. Deo, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5645.
- [63] Y. Badr, M.A. Mahmoud, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 3947.

Aplicación de las espectroscopias IR/ATR y Raman al estudio de la superficie de vidrios sometidos a molturación

S. PÉREZ-VILLAR, A. TAMAYO, M. A. MAZO, F. RUBIO, J. RUBIO

Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Campus Cantoblanco.
C/ Kelsen, 5. 28049 Madrid.

El proceso de molienda de sílice vítrea y un vidrio convencional se ha estudiado mediante espectroscopias IR/ATR y Raman. A partir de los espectros obtenidos para diferentes tamaños de partícula se calcularon tanto las posiciones como las áreas de las bandas que aparecían en cada espectro. Utilizando los espectros Raman se ha hecho uso del denominado Índice de Polimerización (IP) el cual es indicativo del grado de despolimerización producido en la superficie de las partículas tras el proceso de molienda. Por otro lado, mediante los espectros IR/ATR y analizando las posiciones de las bandas de tensión simétrica y asimétrica de los enlaces Si-O-Si se ha podido seguir el citado proceso de molturación. Se ha observado, mediante ambas técnicas, como la superficie de las partículas se despolimeriza al disminuir el tamaño de partícula. Esta despolimerización es debida a la rotura de los enlaces Si-O-Si.

Palabras clave: Raman, IR/ATR, molienda, despolimerización, sílice, vidrio.

Application of the Raman and IR/ATR spectroscopies to the study of the glasses upon grinding.

The grinding process of vitreous silica and a conventional glass has been studied by means of Raman and IR/ATR spectroscopies. By using the obtained spectra, the positions and areas of the different bands have been calculated. The Raman spectra have been analysed using the Polymerisation Index (PI) that indicates the depolymerization degree achieved on the particle surface after grinding. On the other hand, the IR/ATR spectra have been used to follow the positions of the symmetric and antisymmetric Si-O-Si bands. It has been observed that both techniques give similar results. These indicate that the depolymerisation degree increases with the grinding process. This depolymerisation is due to the broke of Si-O-Si bonds.

Keywords: Raman, IR/ATR, grinding, depolymerisation, silica, glass..

1. INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que los procesos de molturación de materiales cerámicos y vítreos dan lugar a que dichos materiales posean superficies muy diferentes, no solo en composición química respecto a la masa del material, sino también entre las distintas partículas según sea el alcance del grado de molienda (1,2,3). El conocer como es la composición o la estructura de cualquier material es de importancia fundamental tanto para muchos procesos tecnológicos como para la salud de los trabajadores que están en contacto con el material. Así por ejemplo, dada la importancia tecnológica del cuarzo en muchos procesos industriales (cerámicas, vidrio, materiales de construcción, fundiciones, silicio metálico, aleaciones férricas, etc.) y el papel que puede jugar este material en la formación de lesiones pulmonares (silicosis) explican el por qué el estudio de su comportamiento durante los procesos de molienda haya sido objeto de un gran número de publicaciones (4). Por otro lado, en la industria de las fritas para pavimentos y revestimientos cerámicos, los procesos de molienda de dichas fritas implican que éstas puedan ser utilizadas en determinadas aplicaciones o bien para producir

efectos especiales (5). Algo similar puede decirse para la industria de los pigmentos inorgánicos utilizables en multitud de aplicaciones (azulejos, resinas y plásticos, pinturas, etc.) o en las propiedades anticorrosivas, en donde la molienda tiene un papel fundamental en cuanto al comportamiento final del material (6).

El estudio de la superficie de materiales sometidos a procesos de molienda puede llevarse a cabo mediante diferentes técnicas experimentales tales como XPS, IR, DRX, RMN-Si²⁹, adsorción de nitrógeno, cromatografía inversa de gases (IGC), etc. En todos los casos se ha observado como cambia la superficie de los materiales en función del grado de molienda, si bien dependiendo de la técnica empleada la detección de tales cambios puede ser mayor. Así, por ejemplo, en los procesos de molienda de cuarzo se ha observado como son necesarias al menos 10 horas de molienda para que se produzcan distorsiones reticulares determinadas mediante DRX, sin embargo con solamente 5 horas ya se aprecian cambios en el desorden a corto alcance determinado mediante IR, o incluso amorfizaciones superficiales determinadas

mediante el análisis de la superficie específica a partir de medidas de adsorción de nitrógeno (1). En este mismo sentido la técnica IGC ha mostrado como la molienda de alúmina da lugar a procesos de modificación superficial desde los primeros momentos de molienda, siendo esta modificación la causante de la formación de centros de alta energía (2). Estos centros superficiales energéticos son posiblemente hidroxilos que están formando una capa superficial amorfa e hidratada. Esta misma técnica de IGC ha servido para analizar como cambia la superficie de la mica cuando es molida en diferentes medios (agua, alcohol, tolueno) y diferentes tiempos (7). Se ha observado como la energía superficial aumenta con el tiempo de molienda si se utiliza agua o alcohol en el medio, mientras que si se utiliza tolueno no ocurre tal aumento. La variación de la energía superficial de la mica molida se ha correlacionado con el aumento de superficie específica ocurrida tras la molienda así como con la capacidad de intercambio catiónico de la misma (7).

De acuerdo con todo lo expuesto, se puede concluir que la superficie de materiales inorgánicos sometidos a procesos de molienda sufre variaciones superficiales causadas por la rotura de las partículas durante dicho proceso. En este sentido, en el presente se ha estudiado el proceso de molienda de un vidrio común mediante las espectroscopias IR (ATR) y Raman. En este estudio se han analizado las diferentes bandas que aparecen en los espectros y su evolución durante la molienda.

2. EXPERIMENTAL

El vidrio utilizado en este trabajo fue obtenido por fusión en horno de gas a una temperatura próxima a 1500 °C durante 6 horas. La composición del vidrio es la siguiente: SiO₂ (70.5%), Al₂O₃ (2%), CaO (7.5%), MgO (4%), Na₂O (16%). Pasado el tiempo de fusión, la mezcla fundida se coló sobre molde de latón, se recoció en horno eléctrico a 600 °C y se guardó en desecador hasta su utilización. Por otro lado, la sílice vítrea utilizada de elevada pureza y con un contenido en hidroxilos inferior a 30 ppm, fue proporcionada por el Departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Trento (Italia). También dicha sílice estuvo guardada en desecador hasta su molienda.

El proceso de molienda, para ambos materiales, fue llevado a cabo en mortero de ágata y en molino de atrición. Utilizando el mortero de ágata manual se trituraron los dos materiales hasta obtener tamaños de partícula comprendidos entre 300-200 µm y 200-100 µm, mientras que el mortero automático se utilizó para tamaños comprendidos entre 100-50 µm y 50-25 µm. Por otro lado, el molino de atrición se utilizó para obtener tamaños de partícula inferiores a 25 µm. Los tamaños medios de estas distribuciones fueron para el caso de la sílice vítrea de 255, 132.5, 72.3, 35.6 y 8.6 µm, y para el vidrio de 241.8, 126.3, 67.8, 31.5 y 8.6 µm. Las partículas molidas se tamizaron y se guardaron en desecador hasta realizar las medidas espectroscópicas.

Los espectros infrarrojos se realizaron mediante el método de Reflexión Total Atenuada (ATR) con el fin de que la radiación infrarroja penetrara solamente en la superficie de las partículas. Estos espectros ATR se obtuvieron mediante un equipo Spectrum BX (Perkin-Elmer) en el intervalo 1500-600 cm⁻¹ utilizando una resolución de 1 cm⁻¹. Se realizaron 10 barridos para cada muestra a los cuales se les restó el espectro del fondo (background) en todos los casos. Por

otro lado, los espectros Raman se realizaron sobre partículas definidas y observadas con el microscopio óptico a 50 aumentos. Las partículas seleccionadas fueron en cada caso las que correspondían a un tamaño similar (medido de forma automática utilizando el microscopio óptico) al tamaño medio de cada distribución. De esta forma se pretendió que el tamaño de las partículas analizadas fuera análogo entre ambas técnicas, si bien mientras que el equipo ATR se analiza muchas partículas en el equipo Raman se analiza solamente una. El equipo Raman utilizado fue el in Via (Renishaw) iluminado con láser de 514.5 nm y una potencia de 25 mW. En estas condiciones la penetración del haz láser en la muestra es inferior a 1 µm, por lo que dicha penetración se puede comparar a la alcanzada con la técnica ATR mencionada anteriormente. Se realizaron 5 espectros Raman para cada muestra. El intervalo analizado fue el de 1500 – 100 cm⁻¹. Dado que las bandas de las tensiones de deformación de los enlaces Si-O-Si están muy polarizadas, en las medidas Raman se utilizó polarización VV (vertical-vertical) para intensificar dichas bandas. Las áreas de las bandas de los espectros Raman se analizaron mediante el programa de análisis propio del equipo in Via.

3. RESULTADOS

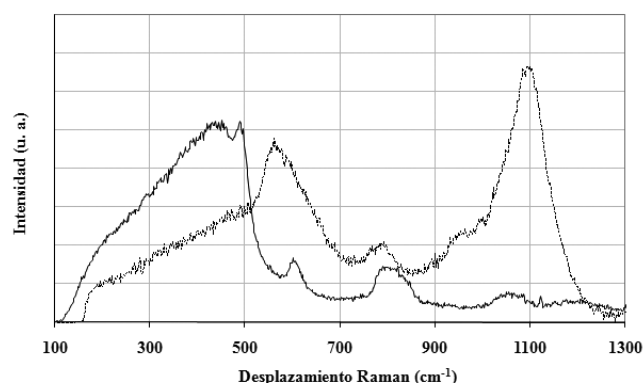


Fig. 1- Espectros Raman de la sílice vítrea (línea continua) y del vidrio (línea discontinua).

3.1. Sílice vítrea y Vidrio Sin Moler. Espectros Raman y ATR

Los espectros Raman de la sílice vítrea y del vidrio estudiado están recogidos en la Figura 1. Respecto al espectro correspondiente a la sílice vítrea, en él aparece una banda muy ancha próxima a 440 cm⁻¹ y una banda muy estrecha a 492 cm⁻¹. La banda situada a 440 cm⁻¹ está producida por el movimiento simétrico de los oxígenos puente relativos a los átomos de silicio en una estructura tridimensional (8, 9). Por otro lado, la estrecha banda situada a 492 cm⁻¹ se ha atribuido a la vibración de los anillos de cuatro miembros de los tetraédros de SiO₄ en la estructura de la sílice, si bien al observar su variación cuando se incorporan diferentes elementos alcalinos, se ha podido asignar al grado de polimerización de la sílice (10). La intensidad relativa de ambas bandas depende de dicho grado de polimerización, como puede verse en los espectros de la Figura 1 así como en la bibliografía. Cuando la sílice vítrea ha sido obtenida en condiciones normales y con alto grado de polimerización, la intensidad de la banda de 440

cm^{-1} es superior a la de 492 cm^{-1} , y dicha relación se invierte al disminuir el grado de polimerización.

En estos espectros de la Figura 1 también aparece otra banda de poca intensidad situada a unos 600 cm^{-1} y que ha sido atribuida a defectos estructurales en la red de sílice (11, 12). Últimamente dicha banda ha sido asignada a los anillos de SiO_4 de tres miembros existentes en la red de sílice. Por otro lado, la banda ancha que aparece sobre los 800 cm^{-1} está aparentemente asociada con la estructura reticular del vidrio de SiO_2 ya que su intensidad disminuye con la despolimerización del vidrio (13). Por último, las bandas situadas a unos 1060 y 1190 cm^{-1} son probablemente debidas a los modos simétricos y antisimétricos de vibración, respectivamente, de los enlaces Si-O-Si en los que el átomo de oxígeno se mueve paralelo al eje Si-Si.

Además de estas diferentes atribuciones de bandas del espectro Raman de la sílice vítrea, Colomban (14) entre muchos otros investigadores, indicó que en estos espectros se pueden diferenciar dos zonas espectrales cada una correspondiente a diferentes modos de vibración. Estas dos zonas corresponden a las de $400\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ y $800\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$, siendo la primera originada por vibraciones de polimerización de la red vítrea, mientras que la segunda es atribuida a grupos estructurales Q^n , en donde Q indica el tetraedro SiO_4 y n indica el número de oxígenos no puente existentes.

Respecto al espectro Raman del vidrio analizado, en él aparecen prácticamente las mismas bandas comentadas para la sílice vítrea, si bien sus intensidades están ahora modificadas a la vez que aparece también un nuevo hombro situado sobre los 950 cm^{-1} que se ha asignado a la rotura de los enlaces Si-O-Si para dar lugar a oxígenos no puente (10, 15). Además de este nuevo hombro, son dos las principales diferencias existentes entre los espectros Raman del vidrio y de la sílice vítrea. Así, para el vidrio, las bandas situadas entre 1000 y 1200 cm^{-1} son mucho más intensas que las de la sílice vítrea, mientras que las situadas entre 400 y 800 cm^{-1} la intensidad es muy similar. La otra diferencia está en que en esta segunda zona espectral ahora la banda más intensa está situada sobre los 560 cm^{-1} . Esta nueva banda aparece en la sílice vítrea cuando en ella se ha incorporado una cantidad

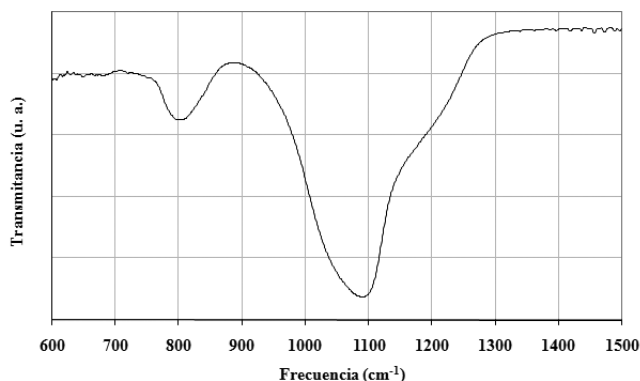


Fig. 2- Espectros IR/ ATR de la sílice vítrea (línea continua) y del vidrio (línea discontinua).

superior al 15 en óxidos modificadores de red como Na, K, Ca, etc. (10).

Los espectros ATR de la sílice vítrea y del vidrio se

muestran en la Figura 2. El espectro de la sílice vítrea muestra las dos bandas típicas de los enlaces Si-O-Si situadas a 1100 cm^{-1} y 800 cm^{-1} , y el hombro situado sobre los 1200 cm^{-1} . La banda y el hombro de mas altas frecuencias de vibración corresponden a las tensiones asimétricas del enlace Si-O-Si en sus componentes ópticas longitudinal (LO) y transversal (TO), respectivamente, mientras que la banda a menor frecuencia corresponde a la tensión simétrica de dicho enlace (16).

Por otro lado, el espectro ATR del vidrio presenta las dos mismas bandas y el hombro, aunque éste está menos definido y desplazado a frecuencias inferiores (estando ahora sobre los 1150 cm^{-1}). Así mismo, las dos bandas originadas por las tensiones asimétrica y simétrica están ahora situadas a 985 cm^{-1} y 770 cm^{-1} , respectivamente. El desplazamiento de las bandas y hombro del vidrio respecto a las de la sílice se debe a la variada composición química de este último mencionada en el Apartado Experimental.

3.2. Sílice vítrea y Vidrio Molidos.

3.2.1. Espectros Raman

Los espectros Raman de la sílice vítrea y del vidrio molturados se muestran en las Figuras 3 y 4, respectivamente. Aunque para cada material molturado los espectros son bastante similares, es de destacar que en ambos casos la región espectral comprendida entre 100 y 700 cm^{-1} disminuye en intensidad con relación a la región espectral comprendida

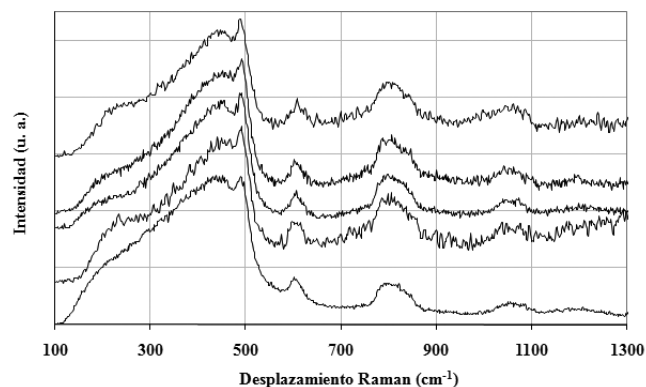


Fig. 3- Espectros Raman de la sílice vítrea molida a diferentes tamaños (valores indicados en micrómetros).

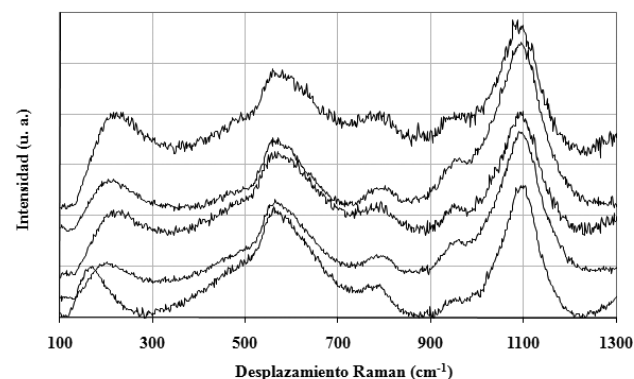


Fig. 4- Espectros Raman del vidrio molido a diferentes tamaños (valores indicados en micrómetros).

entre 700 y 1300 cm^{-1} . Para el caso concreto de la sílice vítrea, además se aprecia como la banda situada a 492 cm^{-1} se hace más intensa que la amplia banda situada a 440 cm^{-1} . Se observa también en ambos casos como el ruido de los espectros va aumentando al disminuir el tamaño de partícula, lo que puede ser originado por la dispersión de la radiación y por lo tanto la disminución de la intensidad que llega al detector. En relación con la posición de las bandas de los espectros únicamente se observa una pequeña disminución para la banda situada a 1100 cm^{-1} en el vidrio, la cual se desplaza hasta 1080 cm^{-1} al disminuir el tamaño de partícula del vidrio.

3.2.2. Espectros ATR

En las figuras 5 y 6 se muestran los espectros IR (ATR) de la sílice vítrea y del vidrio molidos, respectivamente. En estos casos los cambios son más apreciables que los que ocurrían en los espectros Raman. Así, se observa como, al disminuir el tamaño de partícula, las bandas más intensas se desplazan a menores frecuencias a la vez que se van ensanchando. Así, para la sílice vítrea la banda situada a 1080 cm^{-1} se desplaza a 1080, 1049, 1033 y 1031 cm^{-1} para los tamaños de 100, 50, 30 y 10 μm , respectivamente. Ocurre lo mismo con la banda situada a 797 cm^{-1} si bien en este caso el desplazamiento es menor, siendo ahora las posiciones las de 796, 791, 789 y 788 cm^{-1} , respectivamente para los tamaños indicados. Por otro lado, en el caso del vidrio la banda situada a 983 cm^{-1} se desplaza a 957, 952, 950 y 951 cm^{-1} para dichos tamaños de partícula, sin

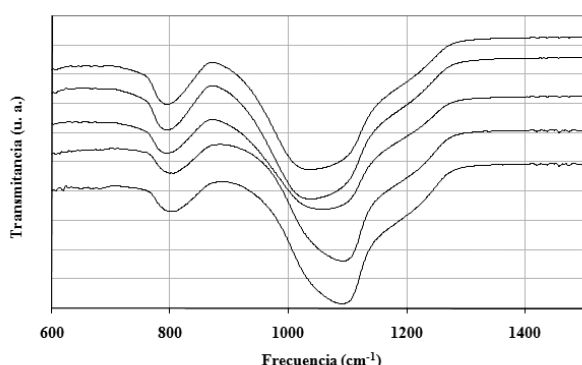


Fig. 5- Espectros IR/ATR de la sílice vítrea molida a diferentes tamaños (valores indicados en micrómetros)

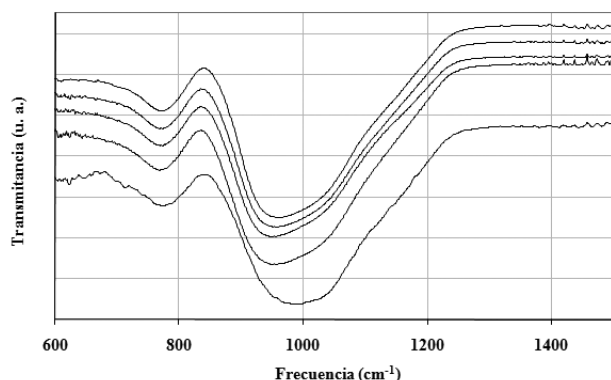


Fig. 6- Espectros IR/ATR del vidrio molido a diferentes tamaños (valores indicados en micrómetros)

embargo, la banda situada a 770 cm^{-1} disminuye a 765 cm^{-1} y se mantiene en este valor para todos los tamaños de partícula inferiores a 100 μm .

4. DISCUSIÓN.

Como se ha puesto de manifiesto en las Figuras anteriores, el proceso de molienda tanto de sílice vítrea como de un vidrio convencional modifica los espectros tanto Raman como IR, modificación que se produce tanto en la forma como en la posición de las distintas bandas que aparecen en cada espectro. Este hecho es debido a que durante la molienda la estructura de las partículas se va rompiendo y lo que en principio es estructura vítrea interna se convierte en superficie al ser rota la partícula en otras más pequeñas. Estas roturas inducen amorfizaciones superficiales a corto alcance que pueden ser determinadas bastante bien con medidas espectroscópicas tales como Raman e IR.

Mediante espectroscopia Raman es posible analizar el proceso de amorfización superficial de los materiales vítreos ya que esta técnica permite detectar los diferentes grupos estructurales existentes en los vidrios tal y como han propuesto varios autores (14, 17, 18). Así, si se hace la deconvolución de los espectros Raman en la región 800-1200 cm^{-1} aparecen cinco bandas situadas en unos intervalos comprendidos entre 1250-1150 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1100-1050 cm^{-1} , 950 cm^{-1} y 850-800 cm^{-1} , y que corresponden a los grupos o unidades Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 y Q^0 , en donde Q indica el grupo SiO_4 y los superíndices el número de oxígenos puente o unidos a otro átomo de Si. Estos mismos autores indican que en la región 100-800 cm^{-1} tienen lugar las vibraciones de deformación de estos mismos grupos y que por lo tanto las bandas que aparecen en dicha región pueden ser asignadas a ellos mismos. Esta última afirmación coincide con la expuesta por Matson y col. (10) los cuales comprobaron que la mayor variación que tiene lugar en la sílice vítrea cuando se incorporan elementos alcalinos tiene lugar en la zona de las vibraciones de deformación. Sin embargo, dado que el método de deconvolución puede dar lugar a múltiples soluciones para un mismo espectro y, en el caso de este trabajo, no existe variación de las bandas ya que los materiales solamente se moliduran (no se incorpora nada nuevo a ellos), el analizar la evolución de cada banda puede conducir a resultados sin diferencia alguna. En este sentido, Colomban, analizando más de 25 vidrios obtenidos en épocas diferentes, propuso utilizar el índice de polimerización (IP) como una medida adecuada para determinar el grado de despolimerización que tiene lugar en la estructura vítrea cuando es analizada mediante espectroscopia Raman (14). Este IP corresponde a la relación entre las áreas de las dos regiones que aparecen en los espectros Raman, la de las vibraciones de deformación y la de las de tensión ya mencionadas anteriormente. Para que este IP pueda ser utilizado de forma semicuantitativa es necesario que los espectros estén realizados mediante polarización VV, tal y como se indicó en la parte Experimental, ya que de lo contrario las bandas debidas a las vibraciones de deformación son menos intensas al ser bandas que están muy polarizadas en la estructura del vidrio.

La definición de IP puede comprobarse experimentalmente en la Figura 1 en la que la sílice vítrea, la cual debe poseer un grado de polimerización mucho mayor que el del vidrio, posee las bandas más intensas en la región 100-800 cm^{-1} , mientras que el vidrio, el cual está mucho más despolimerizado debido

a la variada composición química y la cantidad de elementos modificadores, presenta las bandas más intensas en la región $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. En la Figura 7 se muestra la variación de IP para la sílice vítrea y para el vidrio estudiados en este trabajo. Se puede comprobar como dicho índice disminuye con el tamaño de partícula o, lo que es lo mismo, con la intensidad de la molienda, lo que indica que la superficie de las partículas está cada vez más despolimerizada al ser molturadas a tamaños cada vez más pequeños. La variación de IP es distinta, sin embargo, para los dos materiales, así para la sílice vítrea el ajuste a una recta da como pendiente $8,6 \times 10^{-3}$, mientras que para el vidrio la pendiente tiene un valor de 8×10^{-4} , es decir,

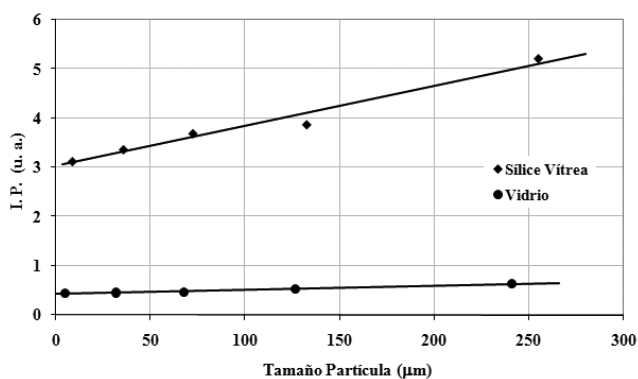


Fig. 7- Variación del índice de polimerización (I. P.) en función del tamaño de partícula.

un valor diez veces inferior. Esto indica que el mayor grado de despolimerización se da en la sílice vítrea, lo que es debido a que por estar más polimerizada que el vidrio, el efecto de la molienda es mayor. Las rectas de ajuste en ambos casos son superiores a 0.97.

Respecto al análisis de los espectros IR-ATR no existe índice similar al de los espectros Raman lo que es debido a que las bandas están mucho más solapadas y son mucho más anchas. Para el caso del cuarzo si es posible determinar el grado de cristalinidad utilizando el procedimiento establecido por Shoal (19) si bien es necesario que la banda situada a 1145 cm^{-1} esté bien diferenciada de la situada a 1080 cm^{-1} , hecho que no ocurre en los vidrios ya que hacia 1140 cm^{-1}

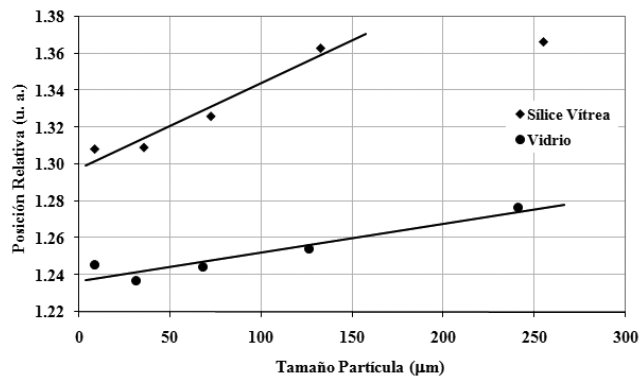


Fig. 8- Variación de la posición relativa de las bandas IR/ATR en función del tamaño de partícula.

aparece un hombro solapado con la banda más intensa situada sobre los 990 cm^{-1} . De acuerdo con este hecho y con los resultados comentados sobre la Figura 4, en una primera aproximación, podríamos definir el grado de polimerización como la variación de la posición de las bandas debidas a las vibraciones de tensión asimétrica TO respecto a las de tensión simétrica de los enlaces Si-O-Si ya que, como hemos visto, estas bandas se desplazan a medida que las partículas de la sílice o del vidrio son más pequeñas. En la Figura 8 se muestra dicha variación y puede observarse como en ambos casos se pueden ajustar rectas (excepto para un punto correspondiente a la sílice vítrea) cuyas pendientes son de 5×10^{-4} y 2×10^{-4} , para la sílice vítrea y el vidrio, respectivamente. En este caso la diferencia entre vidrio y sílice vítrea está en 2.5 veces más para ésta última mientras que, como se ha comentado anteriormente, mediante espectroscopia Raman la diferencia era de 10 veces más. Este resultado indica que es la espectroscopia Raman la que permite detectar mejor el grado de polimerización de la estructura vítrea.

5. CONCLUSIONES.

Mediante las espectroscopias Raman y ATR/IR se ha seguido la evolución del proceso de molienda tanto de sílice vítrea como de un vidrio convencional. Se ha observado que las bandas son las mismas en cada muestra molida si bien aparecen cambios en las intensidades, en el caso de los espectros Raman, o en las posiciones, en el caso de los espectros IR/ATR. Así, la espectroscopia Raman muestra como las bandas atribuidas a las vibraciones de polimerización de los enlaces Si-O-Si disminuyen al disminuir el tamaño de partícula tanto de la sílice vítrea como del vidrio estudiados. Esta disminución se ha atribuido a un proceso de amorfización o despolimerización superficial causado por la molienda. Por otro lado, la espectroscopia ATR/IR ha mostrado como varían las posiciones relativas entre las bandas atribuidas a las tensiones asimétricas y simétricas de los enlaces Si-O-Si, disminuyendo dicha posición relativa al disminuir el tamaño de partícula de los dos materiales estudiados. Mediante la espectroscopia Raman se ha utilizado el parámetro denominado Índice de Polimerización el cual relaciona las zonas atribuidas a las tensiones de vibración respecto a las de deformación, y se ha observado como dicho índice varía en mayor porcentaje para la sílice vítrea que para el vidrio al disminuir el tamaño de partícula, siendo dicha variación de un orden de magnitud mayor. Sin embargo, mediante la espectroscopia ATR/IR se ha observado que la variación de las posiciones relativas de las bandas al disminuir el tamaño de partícula es solamente tres veces mayor para la sílice vítrea que para el vidrio. Este resultado indica que la espectroscopia Raman es más sensible a los procesos de amorfización superficial que la espectroscopia infrarroja.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado gracias a la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia de España mediante el proyecto CTQ2006-15692-C02-02, y gracias también a la financiación de la Comunidad de Madrid mediante el proyecto S-0505/PPQ/000344.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. Murat, M. Driuche, Y. Arnaud, A. Bachiarrini, Influence of a long-range grinding on both structural and reactivity changes of quartz, *L'industrie Céramique*, 847, 3, 197-203 (1990)
2. E. Papirer, J. M. Perrin, B. Siffert, G. Philipponneau, J. M. Laerant The influence of grinding on the surface properties of α -aluminas *J. Colloid Interface Sci.* 156, 104-108 (1993)
3. H. Yamamura, N. Coda, T. Takayama, K. Ichiba, K. Hamano, Grinding effect of powder on thermal expansion of silica glass powder compacts, *J. Ceram. Soc. Japan, Int. Ed.* 106, 101-104 (1998)
4. G. Heinicke. *Tribochemistry*. Ed. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1984, p. 287-303
5. C. Gargori, R. Galindo, J. Badenes, M. A. Tena, G. Monrós, Pigmentos nanoestructurados de base rutilo, *Actas del X Congreso Mundial del Azulejo. Qualicer. 2008. Volumen 3.* pp. 63-66.
6. A. Kalendová, Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings, *Progress in Organic Coatings*, 46, 4, 324-332 (2003)
7. E. Papirer, P. Roland, M. Nardin, H. Balard, Variation of the surface energy characteristics of Mica (muscovite) upon grinding, *J. Colloid Interface Sci.* 113, 1, 62-66 (1986)
8. R. J. Bell, P. Dean, Properties of Vitreous Silica: Analysis of Random Network Models, *Nature*, 212, 1354-1356 (1966)
9. F. L. Galeener, Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses., *Phys. Rev. B* 19, 8, 4292-4297 (1979)
10. D. W. Matson, S. K. Sharma, J. A. Philpotts, The structure of high-silica and alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopy investigation, *J. Non-Crystalline Solids*, 58, 323-352 (1983)
11. J. B. Bates, R.W. Hendricks, L. B. Shaffer, Neutron irradiation effects and structure of non-crystalline SiO_2 , *J. Chem. Phys.* 61 4163-4176 (1974)
12. J. C. Mikkelsen, F. L. Galeener, Thermal equilibration of Raman active defects in vitreous silica, *J. Non-Crystalline Solids*, 37, 71-84 (1980)
13. F. L. Galeener, J. C. Mikkelsen, Jr. Vibrational dynamics in ^{18}O -substituted vitreous SiO_2 , *Phys. Rev. B* 23 5527-5530 (1981)
14. P. Colomban, Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics, *J. Non-Crystalline Solids* 323 180-187 (2003)
15. T. Furukawa, W. B. White, Vibrational spectra and glass structure, *J. Non-Crystalline Solids*, 38/39, 87-92 (1980)
16. M. C. Matos, L. M. Ilharco, R. M. Almeida, The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy, *J. Non-Crystalline Solids*, 147/148, 232-236 (1992)
17. D. A. McKeown, I. S. Muller, A. C. Buechele, I. L. Pegg, C. A. Kendzior, Structural characterization of high-zirconia borosilicate glasses using Raman spectroscopy, *J. Non-Crystalline Solids*, 262, 126-134 (2000)
18. S. Pérez-Villar, J. Rubio, J. L. Oteo, Study of colour and structural changes in silver painted medieval glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 354, 1833-1844 (2008)
19. S. Shoval, A new method for measuring the crystalline index of quartz by infrared spectroscopy, *Miner. Magazine*, 55, 579-582 (1991)

Recibido: 22.02.08

Aceptado: 03.03.08



Synthesis and characterization of biocide-photocatalytic active coatings on silver painted glasses

S. Pérez-Villar^(*), J. L. Oteo^(*), J. Berenguer^(**), J. Rubio^(*)

^(*) Instituto de Cerámica y Vidrio. Dpt. Química-Física Superficies y Procesos. CSIC. Madrid. Spain

^(**) Centro de Biología Molecular Severo Ochoa. Universidad Autónoma de Madrid-CSIC. Madrid. Spain.

Abstract

In the present study, Ag/TiO₂-SiO₂ bioactive/photocatalytic coatings on painted glass surfaces have been obtained by a combined diffusion-serigraphy coating process. These coatings have been obtained at temperatures close to the glass transition one of the glass substrate. Coated glasses have been characterized by means of UV-Vis and Raman spectroscopies, FEM-EDS, TEM, bactericide and photocatalytic activity. It has been observed that Ag diffuses into the glass surface and produces important modifications in the structure of the silica network. Ag-depth profiles are also obtained and are related to the experimental variables used such as concentration, temperature and time. Finally, biocide and photocatalytic properties have been measured by means of bacterial growth (*E. Coli*) and photo degradation (methylene blue) under UV light at ambient temperature. Results have shown important bactericide properties of these serigraphy coated glasses.

Keywords: biocide, photocatalytic, silver-titania-silica coating, serigraphy.

Introduction

Nowadays antimicrobial coatings are of practical interest to prevent biocontamination [1,2]. Therefore, different systems with antimicrobial properties have been developed in recent years [3,4]. The presence of silver among others elements (e.g., Cu) as inorganic biocides on glass produces biocide surfaces that are able to eliminate harmful microorganism for the human being. On the other hand, TiO₂ is a preferable material for photocatalytic processes due to its high photosensitivity, non-toxic nature, large bandgap and stability. The photocatalytic properties of titania are well known mainly due their self-cleaning nature [5,6] and as a protector material with the environment protection. The first studies development with TiO₂ was by the scientific Fujishima *et al.* who demonstrated the photolysis of water by a TiO₂-Pt electrochemical photocell in 1972 [7]. Among the crystalline phases of TiO₂, anatase is reported to exhibit the highest activity [8]. The photocatalysed reaction on TiO₂ occurs when the anatase form is exposed to an irradiation with UV radiation greater than his band gap energy (E_g = 3.2 eV)

as consequence it forms an electron-hole pair [9,10]. TiO₂ thin films have been deposited on glass and others surfaces by a great number of techniques, specially by sol-gel and chemical vapour deposition [3, 4].

Several studies [1, 2] have confirmed that the addition of silver to titania increase its activity. It exists several methods to incorporated silver into the titania film as sol-gel dip-coating [11], liquid phase deposition (LPD) [12], Liquid Flame Spray [13] among others. According to Matsuda *et al.* [15] to obtain a transparent anatase nanocomposite film is necessary a host matrix as silica gel in which anatase nanoparticles are dispersed without aggregation, moreover it offers good chemical characteristics as a large surface area, high transmittance of ultraviolet light and durability for photocatalytic activity. Furthermore other important characteristic of silver that it is well known is when silver diffuse into the glass surface gives a yellow colour to the glass due to the formation of Ag⁰ clusters. This process has been used for obtaining yellow stained glasses [14].

In this work a novel method by a serigraphic process to obtain transparent titania-silica films in silver painted glass is described. The printed images on the silver painted glass have been analysed by different techniques. At first, we report the preparation silver painted glasses by means of a diffusion process where alkaline ions of the glass surface are exchanged by Ag ions at a temperature close to the glass transition one [14]. Afterwards we have prepared a transparent titania-silica film by sol-gel method and by means a serigraphic process. These TiO₂-SiO₂ coatings have been heat treated to different temperatures to obtain high adhesion with the glass surface. The objective of this study is to obtain a painted transparent glass surface with improved both photocatalytic and biocide properties.

Experimental

Commercial soda-lime-silica glass (G) samples were used as substrates for coating. The glass chemical composition (wt%) was 70.7 SiO₂, 1.58 K₂O, 9.01 CaO, 2.80 MgO, 1.12 Al₂O₃, 14.6 Na₂O, 0.05 Fe₂O₃ and 0.14 others (ZrO₂, TiO₂, P₂O₅). This glass was cut into pieces of 10 mm x 10 mm x 3 mm that were used as substrates for coatings.

Preparation of silver coatings (SPG) on glasses

Silver stain coatings (SPG) were obtained following the traditional techniques described in our previous work [14]. According to this technique, a silver paste for painting glasses can be prepared by using slurry of Ag salts, clays, agglomerates and water. Prepared slurries contained 16 wt% of AgNO_3 (Merck, analytical grade), 48 wt% of commercial kaolin and 36 wt% of a mixture of Arabic rubber (Henkel) and water. The slurry was obtained by mixing the different components during 20 minutes under vigorous stirring. After that, glass substrates were painted on one side, then dried at room temperature for 2 hours, and heat-treated in air at 580 °C for 2 hours. A heating rate cycle of 2 °C.min⁻¹ for heating and 1°C.min⁻¹ for cooling was used. Finally, these painted glasses used as substrates were washed with distilled water to remove any residual slurry.

Preparation of SiO₂-TiO₂ film coatings (ST) on glasses

SiO₂-TiO₂ film coatings (ST) were synthesized according to the method described by Matsuda et al. [15]. To obtain a transparent film by sol-gel method at ambient temperature, the molar relation SiO₂-TiO₂ was 5:1. Titania sol was prepared by a hydrolysis–condensation reaction of titanium tetra-n-butoxide (TBT) in ethanol as solvent. Silica sol was prepared by a hydrolysis reaction of silicon tetraethoxide (TEOS) in ethanol as solvent and water that contained a 3 % HCl. The sol-gel reaction was performed by gradual addition of titania sol to silica sol. This reaction was monitored by Raman Spectroscopy.

The deposition of thin film coatings on glass surfaces was carried out by the classic method usually used in industry, called “serigraphy” consisting of brushing sol-gel solution on the glass samples, annealing at high temperature and followed by a rapid cooling to room temperature. The serigraphy is a template used to created impressions of determined shapes that in this work have been squares as it is shown in Fig. 1. This process was kept at room temperature for 24 hours. Afterwards, glass samples are heat-treated in air at different temperatures: 250 °C, 350 °C, 450 °C and 550 °C for 1 hour. A heating rate cycle of 1 °C.min⁻¹ for heating and 1°C.min⁻¹ for cooling was used. The substrate were cleaned with ethanol and dried in an oven at 50 °C.

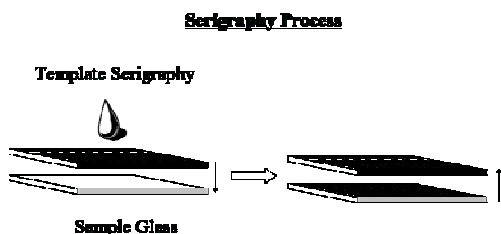


Fig. 1 Application of transparent ST films by means of the serigraphic process.

Characterization of SPG and ST coating films

The thickness of ST coating films were determined using a field-emission scanning electron microscope

(FEM, Hitachi 4700) coupled with an energy-dispersion X-ray analyser (EDX, Noran SIX) operating at 20 keV. These analyses were obtained from the surface of the fracture of samples.

Silver particle distributions in the painted glass were observed by using a transmission electron microscope (TEM, Hitachi-7100). Simple carbon replicas from the samples surfaces were obtained from the freshly etched samples attacked with a (0.2HF + 0.8 H₂O) solution for 10–15 s.

Visible absorbance spectra of the painted glasses and those coated with transparent ST films were in the range of 300–800 nm wavelength using a spectrophotometer (Perkin-Elmer Lambda 40) with planar soda-lime glass as the reference. From the obtained absorption spectra, colour parameters have been calculated using the International Commission on Illumination (CIE) L^* , a^* , b^* recommendations according to illuminant C and and Observer 10°.

Micro-Raman analysis was performed on a Renishaw InVia system equipped with a Leica microscope. The sample was focused and the area was selected to carry out the spectrum being used an amplification objective 50x what originated a spot of 5 nm. The excitement source was the line of 514.5 nm provided by a Laser of Ar⁺. The power of the Laser to the exit was of 25 mW, being the incident radiation on the sample of 2.5 mW. The analyzed frequencies were included between 1500 and 100 cm⁻¹. The time of exhibition for each spectrum was of 10 s being carried out 20 accumulations which the final spectrum was obtained.

Biocide and photocatalytic characterization

For analysing the bactericidal effect of silver nanoparticles existing in the painted glass we have used a colony of Gram-negative bacteria like *E. Coli* in liquid medium. The dimension of the painted glass substrates were 30x30 mm² that were also covered and sealed on the top with other glass pieces of 24x24 mm² for avoiding lost of any bacteria from the medium. All glass surfaces were previously sterilized by means of a heat treatment at 140 °C for 2h. The cultivate content was diluted and final volume was 20 µL and 40 µL was used for the analysis. These volumes were incubated for 1 h at 26 °C and the numbers of bacteria grown colonies were counted.

Photocatalytic analysis was evaluated by bleaching test of methylene blue (MB) solution. The light source used to irradiate the surface of ST film was a UV light from a 20 W sterilamp for 2 hours. Samples are placed horizontally at the bottom of the testing cell containing 5 mL 0.5 ppm MB solution. For comparison of optical transmittance of 650 nm radiation before (T_i) and after (T_f) the degradation of the methylene blue ($\Delta\text{ABS} = \ln T_i/T_f$). The photocatalytic activity has been characterized with decomposition of an aqueous MB solution [1].

Results and Discussion

According to the Experimental Section, SPG were obtained when silver coatings were deposited on

original glasses at 580 °C. These SPG are characterized by a yellow colour as will be shown below. At the same time, ST coatings were deposited on both original glass and SPG by the serigraphic process. The ST film is transparent as can be observed in Fig. 2 which shows the UV-Vis spectra of these ST coated glasses. These spectra do not show any variation in the wavelength range of 300-800 nm independently of the treating temperature of the ST film. These spectra exhibit a low intensity band close to 440 nm due to presence Fe^{2+} ions existing in the chemical composition of glass as it was commented before. At the same time, close to 385 nm appear an absorption edge which corresponds with the semiconductor band gap energy of bulk anatase titania [16]. It is clear that ST film coatings are highly transparent, even after the heat treatment at 550 °C where is expected the anatase nanocrystals formation as it will be shown below by Raman spectroscopy.

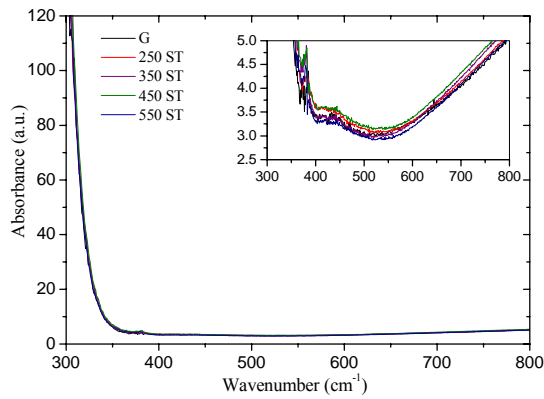


Fig. 2 UV-Vis spectra of glasses with and without transparent ST films at different temperatures.

Fig. 3 show UV-Vis spectra of SPG as well as those coated with transparent ST films at different temperatures. These spectra present an absorption band close to 420 nm assigned to surface plasmon resonance (SPR) of silver clusters inside the glass structure [14, 17]. In Fig. 2 it is observed an absorbance difference between SPG and SPG-ST. Xiu et al. [18] proposed this difference due to the difference in surface morphologies, crystallite size, phase structure and compositions within the films. This 420 nm absorption band shows an increase in intensity with the heating temperature. This increase suggests the ST film consolidation on the glass substrate as well as an increase of the Ag nanocluster size due to re-heating. Table 1 gives the CIELab colour coordinates for the prepared samples. Here it can be observed that the original glass presents a high transparency ($L^*=97$) without any colour. This behaviour is maintained when the ST film is deposited on it. However, when the glass is painted with silver to obtain the SPG the transparency decreases ($L^*=91$) and the yellow colour increases ($b^*=49$). This result corresponds to the above mentioned formation of Ag nanoclusters inside the glass network [14]. When the ST film is deposited on the SPG a very little change is observed for both transparency and yellow colour showing that the ST film does not alter the

optical properties of both original and silver painted glasses.

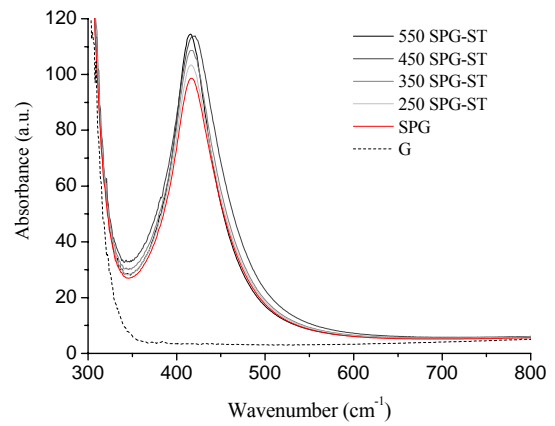


Fig. 3 UV-Vis spectra of SPG and with transparent ST films at different temperatures.

On the other hand, from the absorption spectra it has been calculated the average cluster radii, ρ , of Ag nanoparticles in painted glasses according to Doyle [19] equation

$$\rho = \frac{V_f \lambda_p^2}{2\pi c \Delta\lambda}$$

where V_f is the Fermi velocity of the electrons in bulk metal (silver = $1.39 \times 10^8 \text{ cm s}^{-1}$), $\Delta\lambda$ is the full width at half maximum (FWHM) of the absorption band and it is related with the size of nanoclusters [14], and λ_p is the characteristic wavelength at which SPR occurs, both determined from an optical absorption spectrum. Table 2 gives ρ values for SPG with and without the transparent ST films. As it has commented before, during the heat-treatment silver ions diffuse into the glass where are reduced forming silver nanoclusters. In this Table 2 it is observed an increase of ρ when treatment is carried out between 450 and 550 °C. It is clear that for the SPG the need to a second treatment to fix and form the anatase phase on the ST film leads to an increase of the silver nanocluster size. This increase must due to two effects, firstly very close nanoclusters may join together, and secondly Ag^+ ions be present in the glass structure can move to join nanoclusters. The presence of these Ag^0 nanoclusters can be used for obtaining biocide properties of both SPG with and without the ST film coatings.

Table 1 CIELab colour coordinates for SPG and with transparent ST films at different temperatures.

Samples	L^*	a^*	b^*
G	97.2 ± 0.1	-0.5 ± 0.1	0.2 ± 0.1
250-ST	97.1 ± 0.1	-0.5 ± 0.1	0.2 ± 0.1
350-ST	97.2 ± 0.1	-0.6 ± 0.1	0.3 ± 0.1
450-ST	97.3 ± 0.1	-0.6 ± 0.1	0.3 ± 0.1
550-ST	97.3 ± 0.1	-0.5 ± 0.1	0.3 ± 0.1
SPG	90.8 ± 0.7	-6.4 ± 0.4	46.2 ± 3.1
250 SPG-ST	90.4 ± 0.6	-6.3 ± 0.4	47.6 ± 3.0
350 SPG-ST	90.1 ± 0.6	-6.3 ± 0.4	49.2 ± 3.2
450 SPG-ST	89.7 ± 0.7	-5.8 ± 0.4	49.9 ± 3.2
550 SPG-ST	91.5 ± 0.6	-6.2 ± 0.5	49.9 ± 3.0

Table 2 Average radius, ρ , of the metallic clusters for SPG and with transparent ST films at different temperatures.

	ρ (nm)			
	250 °C	350 °C	450 °C	550 °C
SPG	1.74	1.76	1.78	1.84
SPG-ST	1.75	1.76	1.79	1.90

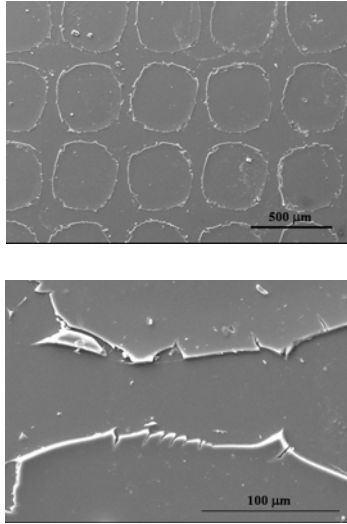


Fig. 4 FE-SEM images of original glass coated with ST film by the serigraphic process

Fig. 4 shows the SPG serigraphied by the ST film and treated at 550 °C. The serigraphic ST spots are of circular section with 500 mm in diameter and present smooth surfaces with some cracking on the edges. The thickness of the ST coatings is close to 700 nm as it is observed in Fig. 5. The serigraphic coating presents high adhesion to the glass surface without diffusion of TiO_2 on the glass as it is observed in Table 3 which gives the chemical composition of the three points of Fig. 5.

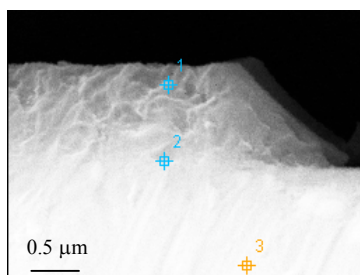


Fig. 5 FE-SEM micrograph for a glass sample coated with ST film (points of analysis are collected in Table 3).

Table 3 EDS quantitative chemical analysis for different points selected in Fig. 5.

	P1	P2	P3
Na_2O	1.96	5.50	13.97
MgO	0.59	0.81	2.31
Al_2O_3	0.24	0.61	0.96
SiO_2	70.80	70.35	70.54
K_2O	1.61	1.57	1.61
CaO	4.36	6.72	9.61
TiO_2	20.45	14.44	1.01

Fig. 6 shows Raman spectra of original glass, SPG, ST coated glasses (both original and SPG) as well as a ST film. Raman spectra of all glasses show different bands which are assigned to the stretching ($800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) and bending ($250\text{--}800\text{ cm}^{-1}$) motions of silicon-oxygen structural units [14]. The most interesting features of these spectra are the presence of the 145 cm^{-1} peak for the ST film, which confirms the formation of anatase [20], and the 148 cm^{-1} band for both SPG and SPG-ST samples. This peak is due to the presence of Ag-O bonds on the glass surface [21] and it is especially associated to the presence oxygen adsorbed on Ag_2O existing on the glass painted surface.

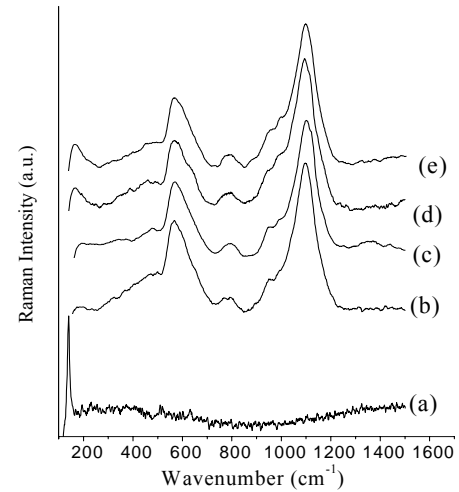


Fig. 6 Raman spectra of a) ST coating, b) original glass, c) ST on original glass, d) SPG, e) SPG-ST

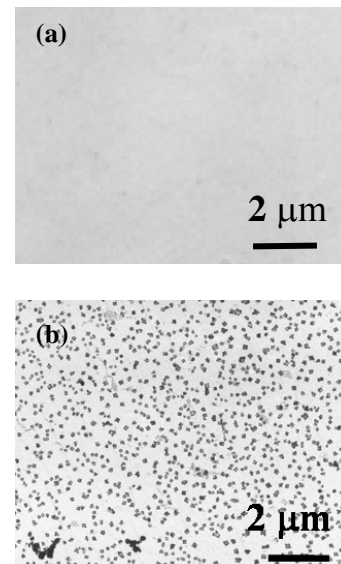


Fig. 7 TEM micrographs of original glass (a) and SPG (b).

This Fig. 7 shows these silver nanoclusters have been formed during the heat-treatment by means an ion-exchanged process between Ag and alkaline ions. The distribution of Ag nanoclusters in the glass is highly homogeneous and their size is between 20-200 nm, a

value that is something higher than that given in Table 2, showing that the nanoclusters observed by TEM are aggregates of several lower size nanoclusters.

In summary, the original glass has been painted with a silver paste which leads to the formation of Ag nanoclusters and Ag^+ ions inside the glass structure. These glasses have been serigraphied with a ST coating which present anatase nanocrystals when heating to 550 °C. Now, we have tested the biocide and photocatalytic properties of these glasses in order to know their effectiveness for such processes.

Biocide and Photocatalytic Tests

Table 4 shows results of antibacterial tests for SPG. The initial bactericide colony was higher than 3000 independently of the used volume (20 and 40 μL). Such colony show an important decrease when the SPG are used as substrates. These results suggest that silver nanoclusters present in SPG are highly biocide materials compared with original glass.

Table 4 Biocide Test of original glass and SPG

	Control without glass	Original Glass		SPG	
Experimental Volume	-	20 μL	40 μL	20 μL	40 μL
	Number of <i>E. Coli</i> colonies				
Dilution (1:100)	33	20	24	1	1
	31	17	32	6	3
Concentrated	>3000	>3000	>3000	552	1168
	>3000	>3000	>3000	120	2544

Furthermore, it has been carried out a photocatalysis analysis with methylene blue (MB) to demonstrate the photocatalytic activity of TiO_2 existing in the ST films of the above mentioned samples. Results obtained shown an important bleached of the MB solution under UV light irradiation. It has been observed that during the 10 first minutes of UV light irradiation the degradation of MB increases between 23.6 to 25.4 % when the ST film is deposited on the glass surface. Taken into account that the ST film contains only a 16.5% of TiO_2 the above values of the MB degradation are very high and can be also increased if the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ does on the film. This demonstrated that the ST films are active materials for applications in photocatalysis reactions even when they are deposited on SPG by the serigraphic process.

Conclusions

In this work a new method has been developed to obtain silica-titania films on silver painted glasses by means of a serigraphy process. The obtained silica-titania films are highly transparent and do not modify the optical properties of both original and silver painted glasses. Moreover by EDS-SEM we have observed a high adhesion of the silica-titania films on the glass surface. Raman spectroscopy reveals the formation of anatase crystals in the silica-titania films during the heat-treatment with the typical apparition of the band to 148 cm^{-1} . Silver nanoclusters are also observed by means of TEM and at the same time Raman spectroscopy shows

the possible formation of Ag_2O on the glass painted surface. The studied samples have proved to present a high biocide capacity furthermore photocatalytic activity.

References

1. C. He, Y. Yu, X. Hu, A. Larbot: Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films. *Appl. Surf. Sci.* **200** (2002) 239-247.
2. V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydoun, G. Low, S. McEvoy: Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **148** (2002) 233-245.
3. H. M. Yates, M. G. Nolan, D. W. Sheel, M. E. Pemble: The role of nitrogen doping on the development of visible light-induced photocatalytic activity in thin TiO_2 films grown on glass by chemical vapour deposition. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **179** (2006) 213-223.
4. A. C. Jones, T. J. Leedham, P. J. Wright, M. J. Crosbie, K. A. Fleeting, D. J. Otway, P. O'Brien, M. E. Pemble: Synthesis and characterisation of two novel titanium isopropoxides stabilised with a chelating alkoxide: their use in the liquid injection MOCVD of titanium dioxide thin films. *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 1773-1777.
5. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk: Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Rev.* **1** (2000) 1-21.
6. Y. Li, G. Lu, S. Li: Photocatalytic transformation of rhodamine B and its effect on hydrogen evolution over Pt/TiO_2 in the presence of electron donors. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **152** (2002) 219-228.
7. A. Fujishima, K. Honda, Nature: Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **238** (1972) 37-38.
8. K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato, and Y. Butsugan: crystal-structures of TiO_2 thin coatings prepared from the alkoxide solution via the dip-coating technique affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic-acid. *J. Mater. Sci.*, **29** (22) (1994) 5911-15.
9. A. Mills, S. Le Hunte: An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **108** (1997) 1-35.
10. T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, N. Nakamura, T. Komine: Continuous-sterilization system that uses photoconductor powders. *Appl. Environ. Microbiol.* **54** (1988) 1330-33.
11. K. Page, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, M. Wilson, Shelley L. P. Savinc, A. V. Chadwick: Titania and silver-titania composite films on glass-potent antimicrobial coatings. *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 95-104.
12. J. Yu, J. Xiong, B. Cheng, S. Liu: Fabrication and characterization of Ag-TiO_2 multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* **60** (2005) 211-221.

13. H. Keskinen, J. M. Makela, M. Aromaa, J. Keskinen, S. Areva, C.V. Teixeira, J. B. Rosenholm, V. Pore, M. Ritala, M. Leskela, M. Raulio, M. S. Salkinoja-Salonen, E. Levanen, T. Mantyla: Titania and titania-silver nanoparticle deposits made by Liquid Flame Spray and their functionality as photocatalyst for organic- and biofilm removal *Catalysis Letters* **111** (2006) 127-132.
14. S. Pérez-Villar, J. Rubio, J.L. Oteo: Influence of clay minerals on colour and structure of silver painted medieval glass, *J. Non-Cryst. Solids*, submitted.
15. A. Matsuda, Y. Kotani, T. Kogure, M. Tatsumisago, T. Minami: Transparent anatase nanocomposite films by the sol-gel process at low temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (2000) 229–31.
16. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W.Y. Choi, D.W. Bahnemann: environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* **95** (1995) 69-96.
17. M. Vollmer, U. Kreibig: Optical Properties of Metal Clusters, Springer Series in Materials Science, Springer-Verlag, Berlin 1995.
18. J. Yu, J. Xiong, B. Cheng, S. Liu: Fabrication and characterization of Ag–TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* **60** (2005) 211–22.
19. W.T. Doyle: Absorption of light by colloids in alkali halide crystals. *Physical review* **111** (1958) 1067
20. T. Mazza, E. Barborini, P. Piseri, P. Milani: Raman spectroscopy characterization of TiO₂ rutile nanocrystals. *Physical review B* **75** (2007) 045416.
21. S. Pérez-Villar, J. Rubio, J.L. Oteo: Study of colours and structural changes in silver painted medieval glasses. *Journal Non-Crystalline Solids*, accepted for publication.

VI. Bibliografía



- ¹ V. Alcalde Nieto, *La vidriera española: ocho siglos de luz*, Madrid, Nerea, 1998.
- ² V. Alcalde Nieto, *La vidriera y su evolución*, Madrid, La Muralla, 1974.
- ³ V. Alcaide Nieto, *La Vidriera Española*, Madrid, 1998.
- ⁴ V. Alcalde Nieto, *Del Renacimiento al siglo XX*, Madrid, La Muralla, 1974.
- ⁵ P. Valldepérez, *El Vitral*, Parragón ed., Barcelona, 1997.
- ⁶ S. Brown, D. O'Connor, *Artesanos Medievales: Vidrieros*
- ⁷ F. Cortés Pizano, *R&R*, 48 (2001) 64-69.
- ⁸ A. Muñoz Cosme, *Arquitectura y vidrieras: evolución del siglo XIII al XIX*, Seminario The Getty Conservation, Santander 1994.
- ⁹ J. Lafond, *La vidriera*, Andorra, 1967.
- ¹⁰ P. Gutierrez Bueno, *Manual del arte de vidriería*, Madrid, 1799.
- ¹¹ N. Heaton, *J. British Society of Master Glass-Painters* **1** (1930), 9-16.
- ¹² A. Caiger Smith, *Luster pottery* (New Amsterdam Books, New York, 1991).
- ¹³ F. Amigues, M. Mesquida, *Les Ateliers et la Céramique de Paterna, XIIIe–XIVe Sie`cles*, Musée Saint-Jacques, Ville de Beziers, 1993.
- ¹⁴ T. Pradell, J. Molera, C. Bayés, P. Roura, *Appl. Phys. A* **83** (2006) 203-208
- ¹⁵ J. Perez-Arantegui, J. Molera, A. Larrea, T. Pradell, M. Vendrell, I. Borgia, B.G. Brunetti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, A. Sgamellotti, C. Viti, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 442 (2001).
- ¹⁶ I. Borgia, B. Brunetti, I. Mariani, A. Sgamellotti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, C. Viti, G. Padeletti, *Appl. Surf. Sci.* **185**, 206 (2002).
- ¹⁷ E.M. Vogel, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 719.
- ¹⁸ G. De, M. Catalano, G. Battaglin, F. Caccavale, F. Gonella, P. Mazzoldi, R.F. Haglund, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 3820.
- ¹⁹ C.R. Bamford, *Colour Generation and Control in Glass*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- ²⁰ J. Roqué, T. Pradell, J. Molera, M. Vendrell-Saz, *J. Non-Crystal. Solids* **351** (2005) 568–575.
- ²¹ J. Molera, T. Pradell, J. Pérez-Arantegui, M. Vendrell-Saz, *Archaeometry* **43** (2001) 455.
- ²² O. Bobin, M. Schvoerer, C. Ney, M. Rammah, B. Pannequin, E. Cilia Platamone, A. Daoulatli, R. P. Gayraud, *COLOR research and application* **28** (5) (2003) 352.
- ²³ J. Moulhierac, *Cerámiques du monde musulman*, Institut du Monde Arabe, SDZ, Paris, 1999.
- ²⁴ T. Pradell, J. Molera, M. Vendrell, J. Pérez-Arantegui, E. Pantos, M. Roberts, M. DiMichiel, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 1018 (2004).
- ²⁵ Ph. Colomban. *Secrets Retrouvés du Lustre Abbasside*. *Revue Céramique and Verre*, **139** (2004) 13-21.
- ²⁶ Ph. Colomban, A. Tournie, L. Bellot-Gurlet, *J. Raman Spectrosc.* **37** (2006) 841.
- ²⁷ Ph. Colomban, *J. Non-Cryst. Solids* **323** (2003) 180.

- ²⁸ J. W. Allan, Abul-Qāsim's Treatise on Ceramics, Iran, 9, 1973; Y. Porter.
- ²⁹ Don Manuel Rico y Sinobas, *Historia del trabajo, del vidrio y sus artífices* (1873).
- ³⁰ J.M. Fernandez Navarro, *El Vidrio*, Madrid, 2005.
- ³¹ A. Lebedev, Trans. Opt. Inst. Petrograd. 2 (1921) 10.
- ³² M. L. Huggins, J. Am. Ceram. Soc. 38 (1955) 172-175.
- ³³ L. W. Milton, J. Res. Nat. Bur. Stand 59 (1957) 139-154.
- ³⁴ W. H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3841-3851.
- ³⁵ B. E. Warren, J. Bisoe, J. Am. Ceram. Soc. 21 (1938) 49-54.
- ³⁶ A. Hero, *Elaboración y trabajo del vidrio*, Ossó ed. Barcelona, 1947.
- ³⁷ W. Weyl, *Coloured Glasses*, Society of Glass Technology, 2nd edn., 1967.
- ³⁸ S. D. Stookey J. Amer. Ceram. Soc. 32 (8) 1949 246-249.
- ³⁹ F. M. Veazie, W. Weyl J. Am. Ceram. Soc. 25 (10) 280-81, W. Weyl, *Coloured Glasses*, J. Soc. Glass Technol. 25 (135) 291-389T (1945).
- ⁴⁰ R. Zsigmondy, *Colloids and the ultramicroscope*, 1st ed., Translated by J. Alexander. John Wiley & Sons, New York, 1909.
- ⁴¹ G. Mie, Ann. Phys. 25 (1908) 377.
- ⁴² C. Gil, M. A. Villegas, J. M. Fernandez Navarro, J. Mater. Science 40 (23) (2005): 6201.
- ⁴³ S. E. Paje, M. A. García, J. Llopis, M. A Villegas, J. M. Fernández Navarro, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 71C (1998), 440.
- ⁴⁴ M. Suszynska, L. Krajczyk, Z. Mazurkiewicz, *Materials Chemistry and Physics* 81 (2003) 404.
- ⁴⁵ L.L. Hench *Chem. Rev.* 90 (1990) 33-72.
- ⁴⁶ S. Saca. *Sol-Gel Sci. And Technol. Ceramic. Transactions* 56 (1995) 325-336.
- ⁴⁷ M. A. Villegas, N. M. Fernandez Navarro, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 26 (1987) 99-108.
- ⁴⁸ E. J. Gilabert, *Medida del Color*, *Universidad Politécnica de Valencia*, 1992.
- ⁴⁹ F. Ainsworth, *J. Soc. Glass Technol.* 38 (1954) 479-500T; 501-547T.
- ⁵⁰ A. Petzold, F. G. Whismann, H. Kamptz, *Glastech Ber.* 34 (1961) 56-71.
- ⁵¹ A. A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 221 (1920) 163-198
- ⁵² M. Chaudhri and M.A. Phillips. *Philos. Mag. A* 62 (1990) 1-27.
- ⁵³ F. Funabiki, T. Yano, S. Shibata, M. Yamane, *J. Ceram. Soc. Japan* 115 (2007) 354-357.
- ⁵⁴ H. Doweidar, I.A. Gohar, *Journal of Non-Crystalline Solids* 76 (1985) 381-390.
- ⁵⁵ G. Y. Odo, L. N. Nogueira, C. M. Lepienski, *Volume* 247 (1999) 232-236.
- ⁵⁶ D. Manikandaan, S. Mohanc, K.G.M. Fair, *Materials Research Bulletin* 38 (2003) 1545–1550.
- ⁵⁷ G. De Marchi, F. Gonella, P. Mazzoldi, G. Battaglin, E.J. Knystautas, C. Meneghini, *J. Non Cryst. Solids* 196 (1996) 79.

- ⁵⁸ Sihai Chen, Tomoko Akai, Kohei Kadono, Tesuo Yazawa, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3687.
- ⁵⁹ X.C. Yang, M. Dubiel, S. Brunsch, H. Hofmeister, *J. Non-Cryst. Solids* 328 (2003) 123.
- ⁶⁰ P. Ebell, *J. Dinglers Polyt.* 213 (1874) 53-59, 131-145, 212-220, 321-326, 401-410, 497-506.
- ⁶¹ Faraday, M. *Philos. Trans. R. Soc.* **1857**, 147, 145.
- ⁶² R. Araujo, *Appl. Optics* 31 (1992) 5221.
- ⁶³ Tetsuji Yano, Koji Azegami, Shuichi Shibata, Masayuki Yamame., *J. Non-Cryst. Solids* 222 (1997) 94;
- ⁶⁴ J. M. Inman, S.N. Houde-Walter, B. L. McIntyre, Z. M. Liao, R.S. Parker, *J. Non-Cryst. Solids* 194 (1996) 85
- ⁶⁵ C. Gil, M.A. Villegas, *Materials Chemistry and Physics* 88 (2004) 185.
- ⁶⁶ J.M. Fernández Navarro, *Bol. Soc. Esp. Ceram y Vidrio* 33(6) 333-336 (1994).
- ⁶⁷ J. Duffy, B. Harris, E. I. Kamitsos, G.D. Chryssikos, J.A. Kapoutsis, *Phys. Chem. Glasses* 39 (1998) 275-280.
- ⁶⁸ M. Yamane, S. Shibata, A. Yasumori, T. Yano and H. Takada, *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, 203-268.
- ⁶⁹ O. Kubaschewsky, *Z. Electrochem.*, 1936, 42(7), 5.
- ⁷⁰ D. Jembrih-Simbúrger, C. Neelmeijer, O. Schalm, P. Fredrickx, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 321.
- ⁷¹ F. Funaki, T. Yano, S. Shibata, M. Yamane, *J. Ceram. Soc. Japan* 115(6) (2007) 354-359.
- ⁷² J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry: an Introduction of an Interdisciplinary Area*, Plenum, New York, 1972.
- ⁷³ I. N. Levine, *Físico-química*, Vol. 1 y 2, Mcgraw-Hill Ed., 2004.
- ⁷⁴ Nerst, Z. *physikal. Chem.* 1888, 2, 613.
- ⁷⁵ Ritcher, *Glastech. Ver.* 11 (1933) 123-128.
- ⁷⁶ R. Zsigmondy, *Dinglers Polyt. J.*, 1987, 306, 91.
- ⁷⁷ C. Gil, M. A. Villegas, J. M. Fernandez Navarro, *J. Mater. Science* 40 (23) (2005): 6201.
- ⁷⁸ C. Gil, M.A. Villegas, J.M. Fernández-Navarro. *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1882.
- ⁷⁹ K. Kobayashi, *Phys. Chem. Glasses* 14 (1973) 120.
- ⁸⁰ W. Weyl, *Sprechsaal* 70 (1937) 578-580.
- ⁸¹ M. Dubiel, H. Hofmeister and S. Thiel, *Sur. Rev. Lett.*, 1996, 3(1), 1083.
- ⁸² M. Vollmer, U. Kreibig, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Series in Materials Science, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995.
- ⁸³ I. O. Sosa, C. Noguez, R. G. Barrera, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 6269-6275.
- ⁸⁴ L. Infeld, *Q. Appl. Math.* **5**, 113-132 _1947.
- ⁸⁵ J. V. Dave, *IBM J. Res. Dev.* 13, 302-313 _1969.
- ⁸⁶ W. J. Lentz, *Appl. Opt.* 15, 668-671 1976.

- ⁸⁷ W. J. Wiscombe, Appl. Opt. 19, 1505–1509 1980.
- ⁸⁸ H.C. Van de Hulst, *"Light Scattering by Small Particles"* Wiley, New York, 1957.
- ⁸⁹ L. Rayleigh (J. W. Strutt), Phil. Mag 12, 81 (1881); Proc. Roy. Soc. (London) **A90**, 219 (1914).5
- ⁹⁰ R. Gans, Ann. Physik 76, 29 (1925).
- ⁹¹ F. Catan, D. De Sousa Meneses, J.P. Blondeau, L. Allam, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 1026–1031.
- ⁹² P. W. Wang, L. P. Zhang, J. Non-Cryst. Solids 194 (1996) 129.
- ⁹³ P. W. Wang, L. Zhang, J. Am. Ceram. Soc., 80 (9) (1997) 2285-93.
- ⁹⁴ S.N. Houde-Walter, J.M. Inman, A.J. Dent and G.N. Greaves, J. Phys. Chem. 97 (1993) 9330.
- ⁹⁵ D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics; p. 5-38. CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.
- ⁹⁶ S. N. Houde-Walter, B.L. McIntyre, J. Non Cryst. Solids 107 (1989) 316.
- ⁹⁷ F.A. Assabghy, E.N. Boulos, S. Calamawy, S. Bishay, N. J. Kreidl, J. Second Cairo Solid State Conf. On Recent Advanced in Science and Technology of Materials. 1974. Edited by A. Bishay. Vol. 1 Plenum Press, New York. P. 235-246.
- ⁹⁸ N.A. Sharaf, R.A. Condrate, A.A. Ahmed, Materials Letters 11(3-4)115-118.
- ⁹⁹ V. Nieto Alcalde, *El "Tratado de la Fábrica del Vidrio", de Juan Danis, y el "Modo" de hacer vidrieras de Francisco Herranz*, Archivo Español del Arte, nº 158, Madrid, 1967.
- ¹⁰⁰ Le Vieil, *L'Art de la Peinture sur Verre*, 1774.
- ¹⁰¹ F. Burriel Marti, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno, *Química Analítica Cualitativa*, Ed. Paraninfo, Madrid, 2003.
- ¹⁰² R. W. Grimshaw, The chemistry and physics of clays and other ceramic materials, John Wiley & Sons, New York, 1971.
- ¹⁰³ F. Froment, A. Tournie, Ph. Colomban, J. Raman Spectrosc. 2008; 39: 560–568
- ¹⁰⁴ F. Ospitali, D. C. Smith, M. Lorblanchet, J. Raman Spectrosc. 2006; 37: 1063–1071.
- ¹⁰⁵ R.J.H. Clark, M. L. Curri, J. Molecular Struct. 440 (1998) 105-111.
- ¹⁰⁶ C de Santiago Buey *Las arcillas magnésicas de la cuenca del Tajo: caracterización y propiedades*, Cuadernos de investigación. Ministerio de fomento. CEDEX.
- ¹⁰⁷ A. Pisa, *Il trattato di Antonio Pisa sulla fabbricazione delle vetrate artitiche*, ed. S. Pezzella, Perugia, 1976.
- ¹⁰⁸ Y. Dror, Y. Cohen, R. Yerushalmi-Rozen, J. Polymer. Science B 44 (22) (2006) 3265-3242.
- ¹⁰⁹ M. López Pérez, Asclepio-Vol. LIV-2-2002.
- ¹¹⁰ J. L. Arias, M.S. Fernández, Y. Nys, TecnoVet, 4 (3) 1998 9.
- ¹¹¹ P. Relkin, N. Hagolle, D.G. Dalgleish, B. Launay, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 12 (1999) 409–416.

- ¹¹² <http://www.ual.es/docencia/jfernand/ATA/Tema5/Tema5-HidratosCarbono.pdf>
- ¹¹³ J.C. Cheftel, Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos. Ed. Acribia (1976).
- ¹¹⁴ E. Primo Yúfera, Química de los alimentos. Ed. Síntesis (1997).
- ¹¹⁵ R. G. Newton, The deterioration and conservation of painted glass: a critical biography, Oxford University press, The British Academy 1982.
- ¹¹⁶ Teophilo, *Diversum Artibus*, Londres, John Murray, 1847.
- ¹¹⁷ J.M. Navarro Fernandez, Mater. Construcción 46 (1996) 6-25.
- ¹¹⁸ M. Perez Jorba, J.P. Dallas, R. Collongues, C. Bahezre, J.C. Martin, Silicates industriels (1978) 4-5 89.
- ¹¹⁹ K. J. S. Gillies, A. Cox, Glastech. Ber. 61 (3) (1988) 75-84.
- ¹²⁰ K. J. S. Gillies, A. Cox, Glastech. Ber. 61 (4) (1988) 101-107.
- ¹²¹ M. Perez Jorba, J.P. Dallas, R. Collongues, C. Bahezre, J.C. Martin, J. Mater. Sci. 15 (1980) 1640-1647.
- ¹²² Ph. Colomban. In Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History, Edwards HGM, Chalmers JM (eds). Royal Society of Chemistry: London, 2005. 192, Cap.. 13.
- ¹²³ Ph.Colomban, Paulsen O. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005; **88**: 390.
- ¹²⁴ S. Pérez-Villar, A. Tamayo, M. A. Mazo, F. Rubio, J. Rubio, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 47, 2, 89-94 (2008).
- ¹²⁵ Ph Colomban, F. Treppoz, J. Raman Spectr. 32 (2001) 93-102.
- ¹²⁶ Ph Colomban, J. Non-Crystalline Solids 323 (2003) 180e187.
- ¹²⁷ A.M. Pollard, C. Heron, Archaeological Chemistry, RSC Paperbacks, Cambridge, 1996, (Capítulo 5)149-195.
- ¹²⁸ A.J. Shortland, L. Schachner, I. Freestone, M. Tite, J. Archaeol. Sci. 33 (2006) 521-530.
- ¹²⁹ B. Gratuze, Actes des ^{20^e} rencontres internationales de l'AFAV, Notions croise'es d'heeritage romain et d'approche contemporaines, Id'Antiques, 4, Muse'e de Bavay (2005).
- ¹³⁰ T. Kawabata, Y. Ohishi, S. Itsuki, N. Fujisaki, T. Shishido, K. Takaki, Q. Zhang, Y. Wang, K. Takehira, J. Molecular Catalysis A: Chemical 236 (2005) 99.
- ¹³¹ I.S. Metcalfe, Solid State Ionics 134 (2000) 51.
- ¹³² L. Robinet, C. Coupry, K. Eremin and C. Hall, J. Raman Spectrosc. 37 (2006) 789.
- ¹³³ P. McMillan, Am. Mineral 69 (1984) 622.
- ¹³⁴ D.W. Matson, S.K. Sharma, J.A. Philpotts, J. Non-Cryst. Solids 58 (1983) 323.
- ¹³⁵ C. Ricci, C. Miliani, F. Rosi, B. G. Brunetti, A. Sgamellotti, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 1054-1059.
- ¹³⁶ Ar. Oikonomou, P. Triantafyllidis, K. Beltsios, N. Zacharias, M. Karakassides, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 768-772.

- ¹³⁷ L. Bellot-Gurlet, F. Le Bourdonnec, G. Poupeau, S. Dubernet, J. Raman Spectrosc. 2004; 35: 671–677.
- ¹³⁸ Ph. Colomban, M. P. Etcheverry, M. Asquier, M. Bounichou, A. Tournié, J. Raman Spectrosc. 2006; 37: 614–626.
- ¹³⁹ Ph. Colomban, A. Tournie, Journal of Cultural Heritage 8 (2007) 242–256.
- ¹⁴⁰ Ph. Colomban, Appl. Phys. A 79 (2004) 167–170.
- ¹⁴¹ R.G. Newton, *The deterioration and conservation of painted glass: a critical bibliography*, Corpus Vitrearum Medii Aevi, The British Academy, Oxford University Press, New York, 1982.
- ¹⁴² M.A. Corzo, Las vidrieras. Problemas y significado. Deterioro de las vidrieras de la Catedral de León, Seminario The Getty Conservation, Santander, 1994.
- ¹⁴³ J.M. Fernández Navarro, Mat. Construc. 46 (1996) 5–25.
- ¹⁴⁴ A. A. Gorbushina, K. A. Palinska, Aerobiologia 15 (1999) 183–191.
- ¹⁴⁵ J.M. Bettenbourg, Verres et Réfract. 30 (1976) 36–42.
- ¹⁴⁶ J. Kauffman, P. Toussaint, Corrosion-Anticorrosion 2 (1954) 240.
- ¹⁴⁷ K.F. Soto, A. Carrasco, T.G. Powell, L.E. Murr, K.M. Garza, Materials Science and Engineering C 26 (2006) 1421 – 1427;
- ¹⁴⁸ Sukdeb Pal, Yu Kyung Tak, and Joon Myong Song, Applied and environmental microbiology, Mar. 2007, p. 1712–1720;
- ¹⁴⁹ Sondi, I., and B. Salopek-Sondi. 2004. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. J. Colloid Interface Sci. **275**:177–182.
- ¹⁵⁰ Chappell JB, Greville GD. 1954;174:930–931;
- ¹⁵¹ Mitchell P. Nature 1961;191:144–148;
- ¹⁵² Dibrov P, Dzioba J, Gosink KK, Hase C. Antimicrob Agents Chemother 2002;8: 2668—2670;
- ¹⁵³ F. QL, W. J, C. GQ, Cui FZ, K. TN, K. JO, J Biomed Mater Res 2000;52:662–8;
- ¹⁵⁴ T.J. Berger, J.A. Spadaro, S.E. Chapin, R.O. Becker. Antimicrob Agents Chemother 1976;9(2):357–8;
- ¹⁵⁵ C.N. Kraft, M. Hansis, S. Arens, M. D. Menger, B. Vollmar, J Biomed Mater Res 2000;49:192–9.
- ¹⁵⁶ R. L. Williams, P. J. Doherty, D. G. Vince, G. J. Grashoff, , D. F. Williams, Crit. Rev. Biocompat. 5, 221–243 (1989);
- ¹⁵⁷ G. Sykes, *Disinfection and Sterilization*, D. Van Nostrand Co. Inc, New York, 1958.
- ¹⁵⁸ S.L. Percival, P.G. Bowler, D. Russell, Journal of Hospital Infection (2005) 60, 1–7.
- ¹⁵⁹ J. W. Boretos, Adv. Ceram. Mater. 2 (1987) 15;
- ¹⁶⁰ R. G. T. Geesink, K. de Grot, C. P. A. T. Klein, Clin. Orthop. 225 (1987) 147;

- ¹⁶¹ Z. Shaoxian, Y. Zhixiong, L. Ping, X. Guanghong, C. Wanpeng, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 292 (1993) 271.
- ¹⁶² A. D. Russel, F. R. C Path, W. Hugo, B. Prog. Med. Chem. 31, 351–370 (1994);
- ¹⁶³ P. C. Zachariadis, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1420–1426 (2004).
- ¹⁶⁴ S. Pal, Y. K. Tak, J. M. Song, *Applied and Environmental Microbiology*, 73 (2007), p. 1712–1720;
- ¹⁶⁵ A. Kumar, P. K. Vemula, P. M. Ajayan, G. John, *Natura Materials* 7 (2008) 236-241;
- ¹⁶⁶ J. R. Morones, *Nanotechnology* 16, 2346–2353 (2005).
- ¹⁶⁷ R. Kumar, H. Munsted, *Biomaterials* 26 (2005) 2081–2088.
- ¹⁶⁸ M. Machida, K. Norimoto, T. Kimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, 88, 95-100;
- ¹⁶⁹ M.S. Xia, C.H. Hu, Z.R. Xu, *Animal Feed Science and Technology*, 2005, 118, 307-317;
- ¹⁷⁰ A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk: Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol C :Photochemistry Rev.* 1 (2000) 1-21.
- ¹⁷¹ Y. Li, G. Lu, S. Li, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **152** (2002) 219–228.
- ¹⁷² A. Mills y S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A*, 108, 1-35 (1997).
- ¹⁷³ C. He, Y. Yu, X. Hu, A. Larbot, *Appl. Surf. Sci.* 200 (2002) 239-247.
- ¹⁷⁴ V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydoun, G. Low, S. McEvoy, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 148 (2002) 233-245.
- ¹⁷⁵ J. Yu, J. Xiong, B. Cheng, S. Liu, *Applied Catalysis B: Environmental* **60** (2005) 211–221.
- ¹⁷⁶ P. Zeman, S. Takabayashi, *Surface and Coatings Technology* 153 (2002) 93-99.
- ¹⁷⁷ C.J. Tavares, J. Viera, L. Rebouta, G. Hungerford, P. Coutinho, V. Teixeira, J.O. Carneiro, A. J. Fernandes, *Mat. Sci. and Eng. B*, in press.
- ¹⁷⁸ D. R. Acosta, A. I. Martinez, A. A. Lopez, C.R. Magaña, *J. Mol. Catalysis A* 228 (2005) 183-188.
- ¹⁷⁹ J. M. Fernandez Navarro, *El vidrio*, CSIC, SECV, Madrid, 2003.
- ¹⁸⁰ E. R. Grim, N. Guven. *Bentonites: Geology, Mineralogy and Uses*. Elsevier, New York, Amsterdam, 1978.
- ¹⁸¹ M.L. Rozalen Astudillo, *Tesis sobre Velocidad y Mecanismo de disolución de la montmorillonita en soluciones de electrolitos*, Estación experimental del Zaidin, CSIC, Granada, 2004.
- ¹⁸² G. W. Brindley, G. Brown, *Crystal structures of clay minerals and their XR identification*, Mineral Society No. 5, London, 1980.
- ¹⁸³ R. C. Mackenzie, *Differential Thermal Analysis*, Academic Press, New York, 1978. Vol. 1.
- ¹⁸⁴ J. Lima-de-Faria, Z. Kristallogr. Kristallgeom. 119 (1963) 176-203.
- ¹⁸⁵ G. W. Brindley, M. Nakahira, *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 313-224.
- ¹⁸⁶ F. M. Whal, *Conf. Plenum Press*, New York, 1962, 264-275.

- ¹⁸⁷ H. F. W. Taylor, Clay Miner Bull. 5 (1962) 45-55.
- ¹⁸⁸ E. Galan Huertos, J. Espinosa de los Monteros, El Caolín en España. Características, identificación y ensayos cerámicos, SECV, Madrid, 1974.
- ¹⁸⁹ W. Smykatz-Kloss, Differential Thermal Analysis. Applications and results in mineralogy. Springer Verlag, New York, 1974.
- ¹⁹⁰ J. L. Perez-Rodriguez, E. Galfin, Journal of Thermal Analysis, Vol. 42 (1994) 131-141.
- ¹⁹¹ E. Galen and A. Castillo, Palygorskite-Sepiolite. Ooeurenees Genesis and Uses. Developments in Sedimentology. A. Singer and E. Gahin (ed.), Elsevier, Amsterdam 1984. Sepiolite: Properties and uses. pp. 87-124.
- ¹⁹² S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1723.
- ¹⁹³ MASEL, R. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces, 804 p., John Wiley and Sons, New York, 1996.
- ¹⁹⁴ M. Faraldos, C. Goberna, Técnicas de análisis y caracterización de materiales, Cap. 6, CSIC, Madrid, 2002.
- ¹⁹⁵ K. S. W. Sing, D. H. Wverett, R. A. W. Haul, L. Mowcou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure & Appl. Chem., 57(4) (1985) 603
- ¹⁹⁶ H. Zhu, G. Q. Lu, Characterization of porous solids v. studies in surface science and catalysis, K. K. Unger, G. Kreysa, J. P. Baselt Ed., Elsevier Science, Amsterdam, Vol. 92, 243-250.
- ¹⁹⁷ E. Barret, L. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380.
- ¹⁹⁸ J. Lafond, *La vidriera*, Andorra, 1967.
- ¹⁹⁹ S. Pérez-Villar, J. Rubio and J.L. Oteo: J. Non-Cryst. Solids Vol. 354 (2008) p. 1833 (ver Anexo II)
- ²⁰⁰ G. W. Brindley, G. Brown, Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray identification, Mineralogical Society, London, 1980.
- ²⁰¹ Norma Española UNE 103-103-94, Determinación del límite líquido de un suelo por el método del aparato de Casagrande.
- ²⁰² Norma Española UNE 103-104-93, Determinación del límite plástico de un suelo.
- ²⁰³ S. Pérez Villar, TEA: El estudio de la coloración de vidrios por intercambio iónico: El amarillo de plata, Facultad de Ciencias, Dpto. Qa. Inorgánica, UAM, 2006.
- ²⁰⁴ U. Kreibig and M. Vollmer: *Optical Properties of metal cluster*. Springer 25. Springer Verlag (1995).
- ²⁰⁵ J. Sheng, J. Li, J. Yu, The development of silver nanoclusters in ion-exchanged soda-lime silicate glasses, Interntional J. Hydrog. Energy 32 (2007) 2598-2601.
- ²⁰⁶ G. Mie Ann. Phys. 25 (1908) 377.

- ²⁰⁷ R.L. Zimmerman, D. Ila, E.K. Williams, S. Sarkisov, D.B. Poker, D.K. Hensley, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 141 (1998) 308-311.
- ²⁰⁸ X. Yang, W. Li, Z. Li, Y. Wei, W. Huang, Appl. Phys. A 90, (2008) 465–467.
- ²⁰⁹ J. Zhang, W. Dong, J. Sheng, J. Zheng, J. Li, L. Qiao, L. Jiang, Journal of Crystal Growth 310 (2008) 234–239.
- ²¹⁰ W.T. Doyle, Phys. Rev. 111 (1958) 1067.
- ²¹¹ R.L. Zimmerman et al., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 141 (1998) 308.
- ²¹² C. Gil, M.A. Villegas, J.M. Fernandez Navarro, Applied Surface Science 253 (2006) 1882–1888.
- ²¹³ A. Berger, Journal of Non-Crystalline Solids 151 (1992) 88-94.
- ²¹⁴ E. Gutierrez Ríos, *Química Inorgánica, Barcelona, 1991*.
- ²¹⁵ J. M. Fernández Navarro, El vidrio, CSIC, Madrid, 2002.
- ²¹⁶ J. A. Gonzalez, E. Perino, C. Ruiz, Jornadas SAM, Conamet, Simposio Materia 2003, 768-771.
- ²¹⁷ T. Allen, *Particle Size Mesurement*, Powder Technology Series, 3rd Ed., NY, 1975.
- ²¹⁸ R. W. Grimshaw, *The chemistry and physics of clays and other ceramic materials*, John Wiley & Sons, New York, 1971.
- ²¹⁹ C. Santiago Buey, *Las arcillas magnésicas de la cuenca del Tajo: caracterización y propiedades*, Cuadernos de investigación, CEDEX Ed., Madrid, 2000.
- ²²⁰ G. W. Brindley, M. Nakahira, J. Am. Ceram. Soc. 42 (1959) 313-224.
- ²²¹ H. F. W. Taylor, Clay Minerals Bull. 5 (1962) 45.
- ²²² I. Kolarikova, R. Prikryl, R. Hanus, E. Jelinek, Applied Clay Science 29 (2005) 215– 223.
- ²²³ Herbert, H.J., Kasbohm, J., Moog, H.C., Henning, K.H., 2004. Long-term behaviour of the Wyoming bentonite MX-80 in highsaline solutions. Applied Clay Science 26, 275– 291.
- ²²⁴ H. Nagata, S. Shimoda, T. Sudo, Clays and Clay Minerals 1974,22,285.
- ²²⁵ M. Rautureau, A. Mifsud, Clays Minerals 1977, 12, 309.
- ²²⁶ A. Esteban Cubillo, Tesis Doctoral: *Obtención de nanopartículas metálicas soportadas o embebidas en matrices oxídicas: alúmina-sepiolita*, Instituto de Ciencias de Materiales (Madrid), UAM, CSIC, 2007.
- ²²⁷ M. Dubiel, J. Haug, H. Kruth, H. Hofmeister, K.-D. Schicke, Materials Science and Engineering B 149 (2008) 146–151.
- ²²⁸ K. Maruszewski, M. Jasiorski, D. Hreniak, W. Strek, K. Hermanowicz, K. Heiman. J. Sol-Gel Sci. Tech. 26 (2003) 83.
- ²²⁹ G.J. Millar, M.L. Nelson, Ph. J.R. Uwins. Catalysis Letters 43 (1997) 97.
- ²³⁰ M.A. Bañares, In-situ spectroscopy of catalysts, B.M. Weckhuysen Ed., American Scientific Publishers, California (USA), 4 (2004) 59.

- ²³¹ M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan; *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*; Chem. Phys. Lett. 26, 163-166 (1974).
- ²³² M. Moskovits; Surface-enhanced spectroscopy; Rev. Mod. Phys. 57, 783-826 (1997).
- ²³³ M. Moskovits; Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals; J. Chem. Phys. 69, 4159-4161 (1978).
- ²³⁴ Ph. Colomban, J. Non-Cryst. Solids 323 (2003) 180.
- ²³⁵ T. Kawabata, Y. Ohishi, S. Itsuki, N. Fujisaki, T. Shishido, K. Takaki, Q. Zhang, Y. Wang, K. Takehira, J. Molecular Catalysis A: Chemical 236 (2005) 99.
- ²³⁶ I.S. Metcalfe, Solid State Ionics 134 (2000) 51.
- ²³⁷ G. Neri, L. Bonaccorsi, A. Donato, C. Milone, M.G. Musolino, A.M. Visco, Appl. Catalysis B: Environmental. 11 (1997) 217.
- ²³⁸ R.G. Newton, Glass Technol. 26 (1985) 21.
- ²³⁹ M. Schreiner, Glastechn. Ber. 61 (7) (1988) 197.
- ²⁴⁰ B. Messiga, M.P. Riccardi, J. Cultural Heritage 7 (2006) 334.
- ²⁴¹ N.A. Sharaf, R.A. Condrate, A.A. Ahmed, Materials Letters 11(3-4)115-118.
- ²⁴² P. W. Wang, L. Zhang, J. Am. Ceram. Soc., 80 (9) (1997) 2285-93.
- ²⁴³ Schramm, C.M., DeJong, B.H.W.S. and Parziale, V.F., 1984. J. Am. Chem. Soc., 106: 4396-4402.
- ²⁴⁴ Murdoch, J.B., Stebbins, J.F. and Carmichael, I.S.E., 1985. Am. Mineral., 70: 332-343.
- ²⁴⁵ Stebbins, J.F., 1988. J. Non-Cryst. Solids, 106: 359-369.
- ²⁴⁶ V. Alcaide Nieto, *La Vidriera Española*, Madrid, 1998.
- ²⁴⁷ S. E. Paje, J. Llopis, M.A. Villegas, M.A. García, J.M. Fernandez Navarro, Appl. Phys. A 67 (1998) 429-433.
- ²⁴⁸ V. M. Goldschmidt, Trans. Faraday Soc. 25 (1929) 253-283.
- ²⁴⁹ E. Plumet, Silic. Industr. 32 (1967) 5-13.
- ²⁵⁰ W. H. Zachariasen, Glastechn. Ber. 11 (1933) 120-123.
- ²⁵¹ E. Polidori, Soils and Found. Jap. Geotechnical Society, 47 (5) (2007) 887-896.
- ²⁵² J. Bastida, M. T. Lores, J. de La Torre, P. Pardo, Y. M. López Buendía, Bol. Soc. Esp. Ceram. 45 (1) (2006) 38-45.
- ²⁵³ F. García Tomás, J. Bastida, J. de la Torre, V. Esteve, M. Lores, J. Serrano. Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 19, 101-117, (1996).
- ²⁵⁴ L. Duitama, C. Espitia, J. Mojica, J. Quintero, F. Romero, Rev. Acad. Colomb. Cienc. 28 (109) (2004) 555-564.
- ²⁵⁵ Y. S. Touloukian, S.C. Xasena, P. Hasternans, Viscosity, NY, Plenum, 1975.
- ²⁵⁶ R. Moreno Botella, Reología de suspensiones cerámicas, Madrid, CSIC, 2005.

- ²⁵⁷ www.fichasdeseguridad.com (2008).
- ²⁵⁸ R. Brause, H. Moeltgen, K. Kleinermanns. Appl. Phys. B 75 (2002) 711–716.
- ²⁵⁹ P. Sukdeb, Y. K. Tak, J. M. Song, Applied and Environmental Microbiology, 76 (3) 2007) 1712–1720.
- ²⁶⁰ S. Chen, D. L. Carroll, Nano Lett. 2 (2002) 1003–1007.
- ²⁶¹ S. Banerjee, A. Paul, J. Amer. Ceram. Soc. 57 (1974) 286-290.
- ²⁶² E. Plumet, Silic. Industr. 32 (1967) 5-13.
- ²⁶³ W. H. Zachariasen, Glastech. Ber. 11 (1933) 120-123.
- ²⁶⁴ A. Dietzel, Z. Elektrochem. 48 (1992) 9-23.
- ²⁶⁵ A. Dietzel, Glastech. Ber. 22 (1948-49) 41-50, 81-86, 212-224.
- ²⁶⁶ C. Gil, Tesis: Coloración superficial en vidrios por cambio iónico y aplicación de capas delgadas, Facultad de Ciencias Geológicas, Dpto. de Cristalografía y Geoquímica, Universidad Complutense de Madrid, 2002.
- ²⁶⁷ W. Weyl, Colored Glasses, The Society of Glass Technology, Vol. 29 (1945), Sheffield, London..
- ²⁶⁸ U. Kreibitz, B. Smithz, H.D. Breuer, Phys. Rev. B 9 (1987) 5027.
- ²⁶⁹ L. Genzel, T.P. Martin, U. Kreibitz, Z. Phys. B 21 (1975) 339.
- ²⁷⁰ W. Ostwald. 1896. Lehrbruck der Allgemeinen Chemie, vol. 2, part 1. Leipzig, Germany.
- ²⁷¹ D. Jembrih-Simbürger, C. Neelmeijer, cO. Schalm, P. Fredrickx, M. Schreiner, K. De Vis, M. Mader, cD. Schryvers, J. Caen, J. Anal. At. Spectrom., 2002, 17, 321–328.
- ²⁷² C. Gil, M.A. Villegas, Materials Chemistry and Physics 88 (2004) 185–191.
- ²⁷³ H. J. Tress, Phys. And Chem. Of Glasses 1 (1960) 196-197.
- ²⁷⁴ M. Dubiel, J. Haug, H. Kruth, H. Hofmeister, K.-D. Schicke, Materials Science and Engineering B 149 (2008) 146–151.
- ²⁷⁵ X.C. Yang, M. Dubiel, S. Brunsch, H. Hofmeister, J. Non-Cryst. Solids 328 (2003) 123–136.
- ²⁷⁶ S.N. Houde-Walter, J.M. Inman, A.J. Dent, G.N. Greaves, J. Phys. Chem. 97 (1993) 9330–9336.
- ²⁷⁷ P. Colomban, C. Truong, J. Raman Spectrosc. 2004; 35: 195–207.
- ²⁷⁸ Ph. Colomban, G. Lucazeau, J. Chem. Phys. 1980; 72: 1213.
- ²⁷⁹ Ph. Colomban, G. Lucazeau, G. J. Chem. Phys. 1981; 75: 1388.
- ²⁸⁰ Ph. Colomban, G. Lucazeau, Solid State Ionics 1981; 2: 277.
- ²⁸¹ Qiu J, Shirai M, Nakaya T, Si J, Jiang X, Zhu C, Hirao K. Appl. Phys. Lett. 2002; **81**: 3040.
- ²⁸² Ferrari M, Gonella F, Montagna M, Tosello C. J. Appl. Phys. 1996; **79**: 2055.
- ²⁸³ Gangopadhyay P, Kesavamoorthy R, Nair KGM, Dhandapani, R. J. Appl. Phys. 2000; **88**: 4975.

- ²⁸⁴ P. Colomban, *Revue Céramique and Verre* 139 (2004) 13-21.
- ²⁸⁵ E. Ibanoglu, E. A. Ercelebi, *EA, Food Chemistry* 101 (2) (2007) 626-633.
- ²⁸⁶ J. Kapusniak, P. Siemion, *Journal of Food Engineering* 78 (2007) 323–332.
- ²⁸⁷ M.J. Zohuriaan , F. Shokrolahi, *Polymer Testing* 23 (2004) 575–579.
- ²⁸⁸ <http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspn0044.htm>
- ²⁸⁹ <http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspn0363.htm>
- ²⁹⁰ Ph Colomban, *J. Non-Crystalline Solids* 323 (2003) 180e187.
- ²⁹¹ Y. Kuo, H. Chen, Y. Ku, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3461–3468.
- ²⁹² A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *Photobiol C :Photochemistry Rev.* 1 (2000) 1-21.
- ²⁹³ Y. Li, G. Lu, S. Li, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 152 (2002) 219–228.
- ²⁹⁴ D. Hanahan, *J Mol Biol*, 166(4) (1983)557-580.
- ²⁹⁵ J. Valle, A. Toledo-Arana, C. Berasain, J. M. Ghigo, B. Amorena, J. R. Penades, I. Lasa, *Mol. Microbiol.* 48 (2003) 1075-1087
- ²⁹⁶ G. Cobas. Caracterización fenotípica y análisis de componentes macromoleculares de *Pseudomonasa aeruginosa* procedentes de aislados clínicos cubanos. Tesis Doctoral UAM. 2003.
- ²⁹⁷ MacFaddin. 1985. Media for isolation-cultivation-identification-maintenance of medical bacteria, vol. 1. Williams & Wilkins, Baltimore, Md.
- ²⁹⁸ Gherna. 1994. *In* Gerhardt, Murray, Wood and Krieg (ed.). Methods for general and molecular bacteriology. American Society for Microbiology, Washington, D.C.
- ²⁹⁹ E. X. Lennox E. X. *Virology* 1 (1955) 190-206.
- ³⁰⁰ S. Sakthivela, M.V. Shankarb, M. Palanichamyb, B. Arabindoob, D.W. Bahnemann, V. Murugesanb, *Water Res.* 38 (2004) 3001.
- ³⁰¹ L. Castañeda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J.G. Bañuelos, *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) 938–944.
- ³⁰² S. Ben-Amor, G. Band, J.P. Besse, M. Jaquet, *Mater. Sci. Eng. B* 47 (1997) 110.
- ³⁰³ F. Zhang, Z. Zheng, X. Ding, Y. Mao, Y. Chen, Z. Zhon, S. Yamg,, X. Liu, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1824.
- ³⁰⁴ R. Swanepoel, *J. Phys. E* 16 (1983) 1214.
- ³⁰⁵ J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum, London, 1974.
- ³⁰⁶ T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 329.
- ³⁰⁷ D. R. Acosta, A. I. Martínez, A. A. López, C.R. Magaña, *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 228 (2005) 183-188.
- ³⁰⁸ C. He, Y. Yu, X. Hu, A. Larbot, *Appl. Surf. Sci.* 200 (2002) 239-247.
- ³⁰⁹ U. Siemon, D. Bahnemann, J.J. Testa, D. Rodríguez, M.I. Litter, N. Bruno, *J. Photochem. Photobiol., A Chem.* 148 (2002) 247.

- ³¹⁰ Manual del equipo de Fluorescencia de RX *MagiX* de *Philips*, 2002.
- ³¹¹ M. Faraldos, C. Goberna, Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales, Madrid, 2002.
- ³¹² M.A. Bañares, In-situ spectroscopy of catalysts, B.M. Weckhuysen Ed., American Scientific Publishers, California (USA), 4 (2004) 59.
- ³¹³ C. V. Raman, *Nature* 121 (1928) 619.
- ³¹⁴ E. Sastre, P. Ferreira, Análisis Térmico, Cap. 7, Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales, Ed. M Faraldos-C. Goberna, CSIC, Madrid, 2002.
- ³¹⁵ Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscow, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J., Siemieniewska, T., 1985, Reporting physisorption data for gas/solid system: Pure & Applied Chemistry, 57,603-619.
- ³¹⁶ Brunauer, Deming y Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **62** 1723 (1940).
- ³¹⁷ Brunauer, Deming y Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** 309,(1938).
- ³¹⁸ Lagmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **62** 1723 (1940).
- ³¹⁹ B. C. Lippens, B.G. Linsen, J.H. Boer, *J. Catalysis* 3 (1964) 32.
- ³²⁰ A. Atterberg. Über die Physikalische Bodenuntersuchung un über die Plasticitat der Tone. *International Mitteilung für Bodenkunde*, 1, 10-43, (1911).
- ³²¹ A. Casagrande. "Research in Atterberg limits of soils". *Public Roads*, 13, (1932).
- ³²² A. Casagrande. Classification and Identification of Soils. *Trans. Am. Soc. Civil Engs*, 113, 2351, 901-930, (1948).
- ³²³ W.C. Oliver y G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564.
- ³²⁴ D. Cáceres Sánchez, Tesis doctoral, *Estudio de las propiedades mecánicas en monocristales y láminas delgadas de MgO mediante la técnica de nanoindentación*, Dpto. de Física de Materiales, UAM, Madrid, 2002.